Ammonolyse von Sulfurylchlorid und Sulfamidsäurechlorid mit flüssigem Ammoniak

von

Adolf Stübinger

aus Bamberg

Ammonolyse von

Sulfurylchlorid und Sulfamidsäurechlorid

mit flüssigem Ammoniak

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Friedrich-Alexander-Universität Erlangen - Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Adolf S t ü b i n g e r

aus

Bamberg

Als Dissertation genehmigt von der

Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität

Erlangen - Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung : 28. November 1962

Dekan : Universitätsprofessor Dr. H. V o l z

Berichterstatter : Universitätsprofessor Dr. A. M e u w s e n

Berichterstatter : Universitätsprofessor Dr. H. B e h r e n s

Diese Arbeit wurde von Januar 1960 bis März 1962 im Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen - Nürnberg ausgeführt.

Meinem sehr verehrten Lehrer,

Herrn Universitätsprofessor Dr. Alwin M e u w s e n

danke ich für zahlreiche, wertvolle Ratschläge und Hinweise, die ich bei der Ausführung dieser unter seiner Leitung entstandenen Arbeit erhielt.

M e i n e n E l t e r n !

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Zusammenfassung	1
Allgemeiner Teil	
Flüssiges Ammoniak	3
Sulfamid	3
Imido-disulfamid	6
Sulfuryl-disulfamid	6
Trisulfimid	7
Umsetzung von O_2SCl_2 mit flüssigem NH_3	7
Reaktionsverlauf zwischen O_2SCl_2 und flüssigem NH_3	9
Darstellung und Reaktionen des Sulfamidsäurechlorids	13
N-Carbonyl-sulfamidsäurechlorid, $OC{=}N{-}SO_2Cl$	14
Chlorcyan, ClCN	16
$H_2N{-}SO_2Cl$ durch Hydrolyse aus $OC{=}N{-}SO_2Cl$	16
Umsetzung von $H_2N{-}SO_2Cl$ mit flüssigem NH_3	17
Essigsäureanhydrid	19
Silber-Imido-disulfamid	20
Darstellung von Sulfamidsäurefluorid und Umsetzung mit flüssigem NH_3	20
Beschreibung der Versuche	
Ausgangsstoffe	21
Lösungsmittel	21
Imido-disulfamid und Salze	22
Natrium-sulfamid	23
Sulfuryl-disulfamid und Salze	24
Ammonium-Tetrasulfimid	25
Ammonium-sulfaminat	25
Ammonium-Trisulfimid	26
Chlorcyan	27

Seite

$OCNS_2O_5Cl$ und $C_2O_3N_2Cl_2S$ 27
$OCN-SO_2Cl$ 28
H_2N-SO_2Cl 29
$OC=N-SO_2F$ und H_2N-SO_2F 31
Analysenverfahren 32
Allgemeines über die Umsetzung von O_2SCl_2, H_2N-SO_2Cl und H_2N-SO_2F mit flüssigem NH_3 36
Analyse des Reaktionsgutes aus H_2N-SO_2Cl und NH_3 37
Tabellen und Diskussion der Ergebnisse der $H_2N-SO_2Cl-NH_3$-Umsetzungen 40
Umsetzung von H_2N-SO_2F mit flüssigem NH_3 50
Papierchromatographische Untersuchungen und Nachweis von Schwefel(VI)-Stickstoffverbindungen 51
1) Allgemeines 51
2) Nachweis von $O_2S(N-SO_2NH_2)_2^{2-}$, $(NSO_2)_4^{4-}$, SO_4^{2-} 54
3) Hydrolyse von $O_2S(HNSO_2NH_2)_2$ in H_2O und 2n HCl 56
4) Untersuchung der H_2N-SO_2Cl/NH_3-Umsetzung 61
O_2SCl_2/NH_3-Umsetzungen und Analyse des Reaktionsgutes 67
1) Tabellen und Diskussion der Ergebnisse 67
2) Papierchromatographische Untersuchung 71
Gewinnung von $(NH_4NSO_2)_3$ aus sulfamidfreiem Rückstand 74
$AgN(SO_2NH_2)_2,2\ H_2O$ aus sulfamidfreiem Rückstand der H_2N-SO_2Cl/NH_3-Umsetzung 80
Umsetzung von H_2N-SO_2Cl bzw. H_2N-SO_2F mit $(H_3C-CO)_2O$ 81
Umsetzung von H_2N-SO_2Cl mit $AgN(SO_2NH_2)_2$ in H_3C-CN 82

Literaturverzeichnis 85
Lebenslauf

Zusammenfassung

1) Es wurden die Umsetzungen von Sulfurylchlorid, Sulfamidsäure-chlorid bzw. -fluorid mit überschüssigem, flüssigem Ammoniak untersucht. Als Lösungsmittel für Sulfurylchlorid dienten Methylenchlorid, Chloroform und Trichloräthylen; für Sulfamidsäurechlorid wurden Methylenchlorid, Acetonitril und Äther verwandt. Die Reaktionen verlaufen nach

$$n\ O_2SCl_2 + 4\ n\ NH_3 \longrightarrow [O_2SN_2H_4]_n + 2\ n\ NH_4Cl$$

$$n\ H_2N\text{-}SO_2X + 2\ n\ NH_3 \longrightarrow [O_2SN_2H_4]_n + n\ NH_4Cl$$

wobei X = Cl oder F . Wird hierin n = 1, 2, 3 oder 4, so ist Sulfamid bzw. Imido-disulfamid-, Trisulfimid- oder Sulfuryl-disulfamid- bzw. Triimido-disulfamid-Ammonium entstanden.

2) Die Anwesenheit dieser Verbindungen im Reaktionsgut wurde papierchromatographisch sichergestellt, die des noch unbekannten Triimido-disulfamid ist wahrscheinlich.

Nur Sulfamid konnte aus dem festen Reaktionsgut präparativ abgetrennt und gewogen werden. Seine Isomeren Imido-disulfamid-, Trisulfimid- und Sulfuryl-disulfamid-Ammonium, die im festen Rückstand vorliegen, werden durch Kombination zweier Umsetzungen annähernd bestimmt. In einem Versuch wurde auch Imido-disulfamid präparativ in Form seines schwerlöslichen Silbersalzes aus dem Reaktionsgut abgetrennt; dabei wurden 92 % des nach den Analysen vorliegenden Imido-disulfamids isoliert.

3) Nur bei der Umsetzung von Sulfamidsäurefluorid mit Ammoniak entsteht fast quantitativ Sulfamid.

4) Die sulfamidfreien, aber NH_4Cl-haltigen, völlig trockenen Rückstände eignen sich zur Darstellung von Ammonium-Trisulfimid; durch trockenes Erhitzen auf 200° lassen sich etwa 80 % der darin noch vorhandenen N-S-Verbindungen in Ammonium-Trisulfimid umwandeln.

5) Die Darstellung des Sulfamidsäurechlorides wurde durch Umkristallisieren aus Methylenchlorid verbessert und ein Weg zur Gewinnung von Sulfamidsäurefluorid analog dem Chlorid aus N-Carbonyl-sulfamidsäurefluorid und Ameisensäure angegeben.

6) N-Acetyl-sulfamidsäure-chlorid bzw. -fluorid wurden durch Umsetzung von Sulfamidsäurehalogenid mit Essigsäureanhydrid erhalten.

7) Die Umsetzung von Silber-Imido-disulfamid mit Sulfamidsäurechlorid, gelöst in Acetonitril, wurde untersucht. Im Reaktionsgut wurden Imido-, Sulfuryl- und vermutlich Triimido-disulfamid, sowie Tri- und Tetrasulfimid papierchromatographisch - und teilweise präparativ - nachgewiesen.

8) Im Verlaufe der Versuche wurde von Sulfuryl-disulfamid-Ammonium erstmals das kristalline Monohydrat erhalten.

9) Papierchromatographisch lassen sich eindeutig Sulfuryl-disulfamid- und Tetrasulfimid-Ammonium im Gemenge mit anderen N-S-O-Verbindungen erkennen.

Der Hydrolysenverlauf von freiem Sulfuryl-disulfamid in Wasser und 2 n HCl wurde papierchromatographisch geklärt.

A l g e m e i n e r T e i l

Flüssiges Ammoniak

E. C. FRANKLIN, CH. A. KRAUS und H. P. CADY (1,2) haben wohl erstmals darauf hingewiesen, flüssiges Ammoniak als wasserähnliches Lösungsmittel zu verwenden. Als ausgeprägtes, dem Wasser nahestehendes Solvens, ist es gut zugänglich, siedet bei -33°, schmilzt bei -78° und hat eine hohe Verdampfungswärme (327 cal/g). Es löst homöo- wie heteropolar gebaute Stoffe und hat ein geringes elektrisches Leitvermögen (spez. Leitfähigkeit = $5. 10^{-11}$ bei -33°) neben großen Leitvermögen von Lösungen. Es bilden sich dem Hydraten entsprechende Ammoniakate; ebenso laufen neutralisationsanaloge sowie solvolytische Vorgänge ab. Dem Aquosystem

$$2\ H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

entspricht im Ammonosystem

$$2\ NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^- \quad .$$

Sulfamid, $O_2S(NH_2)_2$

Obwohl N-substituierte Sulfamide schon lange bekannt und verhältnismäßig leicht zugänglich sind (3,4,5,6), bedurfte es noch erheblicher Arbeit bis mehrere gute Wege zur Darstellung des Grundkörpers dieser Verbindungen, des Sulfamids, gefunden wurden. Praktisch laufen alle Wege auf die Ammonolyse von Sulfuryl-chlorid oder -fluorid hinaus.

Schon 1838 suchte REGNAULT (7) Sulfamid zu erhalten. Er und die folgenden Forscher führten die Umsetzung von Sulfurylchlorid mit Ammoniak mit mehr oder minder großem

Erfolg durch (8,9) und erzielten auch schließlich reines Sulfamid (10,11). Sie ließen gasförmiges Ammoniak zu überschüssigem Sulfurylchlorid treten, das in inerten Solventien, wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Petroläther gelöst war.

O. RUFF (12) kehrte als erster das Verfahren um, indem er Sulfurylchlorid mit überschüssigem, gasförmigem Ammoniak zur Reaktion brachte. Er erhielt Sulfamid vom Schmelzpunkt 93° in 12 proz. Ausbeute.

Alle nachfolgenden Arbeiten sind im Grunde nur Verbesserungen des Verfahrens von RUFF, wobei offenbar

$$O_2SCl_2 + 4\ NH_3 \longrightarrow O_2S(NH_2)_2 + 2\ NH_4Cl$$

stattfand, sich aber nur in geringem Umfang vollzog. Deshalb versuchten EPHRAIM und MICHEL (13) die Frage nach dem Hauptbestandteil des Reaktionsgutes zu klären. Sie nahmen an, daß Imido-disulfamid und noch längere Ketten der Formel $H_2N(SO_2NH)_xSO_2NH_2$ bei Einwirkung von Sulfurylchlorid auf überschüssiges Ammoniak gebildet würden und daß eine Kette mit 4 SO_2-Gruppen am häufigsten auftrat. Die niedrige Sulfamid-Ausbeute ist nach ihrer Meinung auf Hydrolyse der kettenförmigen Gebilde zurückzuführen :

$$H_2N\text{-}SO_2\text{-}NH\text{-}SO_2\text{-}NH\text{-}SO_2\text{-}NH\text{-}SO_2\text{-}NH_2$$
$$\qquad\qquad\quad H\text{-}OH \qquad H\text{-}OH \qquad H\text{-}OH$$

Jede dieser Ketten würde nur ein Molekül Sulfamid und mehrere Moleküle Amidosulfat liefern.

EPHRAIM und GUREWITSCH (14) führten die Umsetzung mit <u>flüssigem Ammoniak</u> ein, die sich bei weiteren Arbeiten bestens bewährt hat. Dabei erhielten sie vorwiegend Imido-disulfamid, das durch Hydrolyse mit verdünnter Salpetersäure und nachfolgende Extraktion des getrockneten Hydrolyse-

produktes mit Essigester auf Sulfamid verarbeitet wurde.

Die weiteren Untersuchungen von WOOD und BATTYE (16) , sowie E. F. DEGERING und G. C. Gross (17,18) erfordern zwar einen erheblichen apparativen Aufwand, schließen aber die Bildung von Nebenprodukten bei der Sulfamid-Gewinnung weitgehend aus. DEGERING und GROSS (17) erreichten bei ihren Umsetzungen bis zu 87 % Sulfamid. Sie arbeiteten mit Trockeneis-Kühlung und extremer Durchmischung der Reaktanten (bis etwa 2000 Rührerumdrehungen/min).

In später erscheinenden Veröffentlichungen von A. W. KIRSANOW und Mitarbeiter (19), sowie M. GOEHRING und Mitarbeiter (20) werden bei den beschriebenen Verfahren höchstens 44 % Sulfamid-Ausbeute erzielt. OERTEL (21) erhielt bei Verwendung des mit flüssigem Ammoniak mischbaren Methylenchlorids als Solvens für Sulfurylchlorid bis zu 55 % Sulfamid. SIMBECK (23) steigerte mit Chloroform und Trichloräthylen die Ausbeute auf 68 und 72 % .

Zur Sulfamid-Gewinnung werden noch andere Verfahren vorgeschlagen: TRAUBE und REUBKE (22) benutzten das nur schwer zugängliche Sulfurylfluorid als Ausgangsstoff und erhalten bei der Ammonolyse 88 % Sulfamid. Diese Umsetzung ist selbst in wäßrigem Ammoniak möglich (25), da Sulfurylfluorid ziemlich hydrolysebeständig ist.

UCHIDA und Mitarbeiter (24) bieten eine Gasphasenreaktion zwischen Schwefeldioxyd, Chlor und Ammoniak unter 130° an, die in kontinuierlichem Umsatz 20-30 % Sulfamid bringt.

OSSWALD (26) beschreibt ein Verfahren zur Sulfamid-Gewinnung aus Schwefeltrioxyd und trockenem Ammoniak nach

$$SO_3 + 2\,NH_3 \longrightarrow O_2S(NH_2)_2 + H_2O \quad ,$$

wobei auf Trockenheit des verwandten Ammoniaks und sofortiger

Entfernung des gebildeten Wassers aus der Reaktionszone zu achten sei.

KUBIK und WANEK (29) wollen durch Schmelzen von Sulfamidsäure billig Sulfamid (7.5 %) erzeugen.

Imido-disulfamid, $HN(SO_2NH_2)_2$

HANTZSCH und Mitarbeiter (10,11) haben bereits Ag-Imido-disulfamid aus der Umsetzung von Sulfurylchlorid mit Ammoniak gewonnen. EPHRAIM und GUREWITSCH (14) stellten NH_4-Imido-disulfamid als Hauptbestandteil des Reaktionsgutes bei Verwendung von flüssigem Ammoniak fest und wollen auch ein Trisilbersalz $AgN(SO_2NHAg)_2$ mit drei und mehr Molekülen Kristallwasser erhalten. Erst durch die von KIRSANOW (19) gefundene Umsetzung zwischen Sulfamid und Lauge in wäßriger Lösung nach

$$2\ O_2S(NH_2)_2 + KOH \longrightarrow KN(SO_2NH_2)_2 + NH_3 + H_2O$$

wurde reines Imido-disulfamid und seine Salze zugänglich (30,31,32,33).

Sulfuryl-disulfamid, $O_2S(HN\text{-}SO_2\text{-}NH_2)_2$

LEHMANN und KEMPE (34) wiesen 1960 erstmals Sulfuryl-disulfamid papierchromatographisch im Sulfurylchlorid-Ammoniak-Reaktionsgut nach. Die von PAPENFUHS (35) gefundene Umsetzung von Sulfurylchlorid und Natriumsulfamid in Acetonitril ermöglichte uns, die von LEHMANN und KEMPE vertretenen Ansichten zu überprüfen.

Dabei gelang es kristallines Ammonium-Sulfuryl-disulfamid, Monohydrat erstmals herzustellen.

Trisulfimid, $(HN\text{-}SO_2)_3$

TRAUBE (8) hat aus dem Sulfurylchlorid/Ammoniak-Reaktionsgut das seiner Ansicht nach monomere $AgNSO_2$ isoliert. Durch Molekulargewichtsbestimmung der aus dem Silbersalz erhaltenen Methylverbindung $(H_3C\text{-}N\text{-}SO_2)_3$ zeigten HANTZSCH und Mitarbeiter (10,11), daß es trimolekular und ringförmig (53) gebaut sei. HEINZE (42) und später JOSEPH (30) verbesserten die Trisulfimid-Darstellung aus Sulfamid durch dessen stufenweises Erhitzen auf 200°:

$$3\ O_2S(NH_2)_2 \longrightarrow (NH_3,HNSO_2)_3$$

Später beschäftigten sich eine Reihe von Autoren mit dem nur in seinen Derivaten beständigen Trisulfimid (21, 31,43,44).

Reaktion von Sulfurylchlorid mit flüssigem Ammoniak

Es wurden 6 Umsetzungen von Sulfurylchlorid mit flüssigem Ammoniak analytisch untersucht. Wie im Versuchsteil dargelegt, wurde Trisulfimid als in heißem Wasser schwerlösliches Luteosalz gravimetrisch bestimmt. Luteo-Sulfuryl-disulfamid läßt sich als in heißem Wasser leichtlösliche Verbindung abtrennen. Hinzu tritt die mit kalter und heißer 2 n HCl vollzogene Hydrolyse, womit Salze des Trisulfimids, Sulfuryl- und Imido-disulfamids im Gemisch annähernd quantitativ bestimmt wurden. Alle Verbindungen wurden im Reaktionsgut auch papierchromatographisch nachgewiesen. Auch die Mengenverhältnisse ließen sich ungefähr aus den Chromatogrammen ablesen.

Die Anwesenheit von Triimido-disulfamid, dem höheren Homologen des Sulfuryl-disulfamids, im Reaktionsgut wurde

sowohl durch seinen Einfluß auf die Analysenergebnisse, als auch an Hand der Chromatogramme wahrscheinlich gemacht. Das Vorhandensein von Sulfuryl-disulfamid und sein hydrolytischer Zerfall erklären zwanglos die Differenzen, die KAUFMANN (33) beim Vergleich der gravimetrischen Trisulfimid-Bestimmung im Reaktionsgut als Luteosalz sowie durch kalte Hydrolyse feststellte. Ebenso ist die Hygroskopizität des sulfamidfreien Reaktionsgutes auf Ammonium-sulfuryl-disulfamid und nicht, wie GOEHRING und Mitarbeiter (20) schreiben, auf Ammonium-imido-disulfamid zurückzuführen. Tetrasulfimid wurde bei keiner Umsetzung im Reaktionsgut festgestellt.

Die Reaktion von Sulfurylchlorid mit flüssigem Ammoniak wurde bereits von OERTEL (21) unter ähnlichen Bedingungen durchgeführt. Er verwandte Methylenchlorid als Lösungsmittel und erhielt bei seinen Versuchen neben Ammonchlorid bis 55 % Sulfamid; der Rest teilte sich seiner Meinung nach in Ammonium-Imido-disulfamid (25-35 %) und Ammonium-Trisulfimid (10-20 %).

Die gleichzeitige Entstehung dieser isomeren Verbindungen, zu denen nun auch die höheren Homologen, Ammonium-Sulfuryl-disulfamid und vielleicht Ammonium-Triimido-disulfamid zu zählen sind, läßt sich nach OERTEL (21) durch

$$n\ O_2SCl_2 + 4\ n\ NH_3 \longrightarrow [O_2SN_2H_4]_n + 2\ n\ NH_4Cl$$

zusammenfassen. Für jedes Mol umgesetztes Sulfurylchlorid entstanden wie erwartet 203 g festes Reaktionsgut, unabhängig vom Anteil der jeweils entstandenen Verbindungen im Reaktionsgemisch. Ihr Gehalt war in:

Solvens	$/O_2S(NH_2)_2$	$/NH_4(SO_2NH_2)_2$	$/O_2S(NH_4NSO_2NH_2)_2$	$/(NH_4NSO_2)_3$
H_2CCl_2	50	-	-	6
$HCCl_3$	65	20	12	3
$HCCl=CCl_2$	70	18	10	2

Diese %-Zahlen gelten als vereinfachte Durchschnittswerte

Was OERTEL (21) noch als Trisulfimid-Gehalt ansah, ist nach unseren Erkenntnissen größtenteils Ammonium-Sulfuryl-disulfamid. Der eingesetzte Sulfurylchlorid-Schwefel verteilt sich in abnehmendem Maße auf die Homologen Sulfamid, Imido-, Sulfuryl-disulfamid und Trisulfimid. Mit steigender Kettenlänge sinkt der Anteil im Reaktionsgut.

Reaktionsverlauf zwischen Sulfurylchlorid und Ammoniak

Bereits EPHRAIM und MICHEL (13) versuchten, die niedrige Sulfamid-Ausbeute bei ihren Umsetzungen von Sulfurylchlorid mit flüssigem Ammoniak zu deuten. Sie nehmen Amidochloride als Zwischenprodukte an, die dann mit bereits erzeugtem Sulfamid zu längeren Ketten weiterreagierten; doch wiesen GOEHRING und Mitarbeiter (20) darauf hin, daß Sulfamid in flüssigem Ammoniak sich nicht mit Sulfurylchlorid umsetzt. Sie geben den Gesamtumsatz zwischen Sulfurylchlorid und flüssigem Ammoniak mit der Gleichung

$$3\ O_2SCl_2 + 12\ NH_3 \longrightarrow O_2S(NH_2)_2 + NH_4N(SO_2NH_2)_2 + 6\ NH_4Cl$$

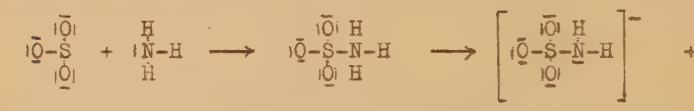
wieder. Demnach dürfte nur 1/3 des eingesetzten Sulfurylchlorids als Sulfamid in den Endstoffen auftreten; auch die Trisulfimid-Bildung wird nicht berücksichtigt.

Doch erhielten bereits DEGERING und GROSS (17) durch die hohe Tourenzahl ihres Rührwerkes unter fast gleichen Bedingungen bis zu 87 % Sulfamid. Auch OERTEL (21) gewann bei weniger gutem Durchmischen bis zu 55 % Sulfamid. Seine Formulierung (S.8) des Gesamtumsatzes ist allgemeiner; sie umfaßt alle entstehenden Verbindungen. Wird im $[O_2SN_2H_4]_n$ n = 1, 2, 3, 4, so sind Sulfamid, Imido-disulfamid-, Sulfuryl-disulfamid- oder Trisulfimid-, Triimido-disulfamid-Ammonium entstanden.

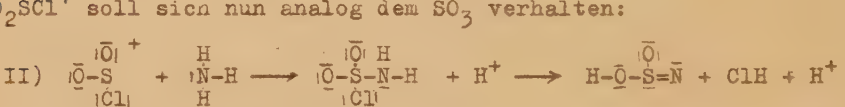
Als ersten Reaktionsschritt nehmen GOEHRING und Mitarbeiter (loc. cit.) Dissoziation des Sulfurylchlorids in flüssigem Ammoniak an :

(I) $$O_2SCl_2 \rightleftharpoons O_2SCl^+ + Cl^-$$

O_2SCl^+ ist isoelektronisch mit SO_3, das nach BAUMGARTEN (50) mit Ammoniak reagieren kann, indem nukleopniles Ammoniak mit seinem freien Elektronenpaar an die Oktettlücke des SO_3 herantritt. Anschließende Protonenwanderung und Dissoziation führt zum Amidosulfat-Ion :



O_2SCl^+ soll sich nun analog dem SO_3 verhalten:

(II) 

Hier soll weitere Protonenwanderung zur Abspaltung von HCl und Bildung von monomerem $[O_2SN]^-$ führen, das dann mit NH_4^+ weiterreagiert:

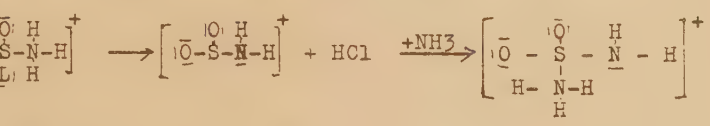
(III) a) $$O_2SN^- + NH_4^+ \longrightarrow O_2S(NH_2)_2$$

b) $$2\ O_2SN^- + NH_4^+ \longrightarrow {}^-N(SO_2NH_2)_2$$

c) $$3\ O_2SN^- \longrightarrow [O_2SN]_3^{3-}$$

Wegen der geringen Sulfamid-Ausbeute beim $H_2N\text{-}SO_2Cl$-Umsatz mit flüssigem Ammoniak schloß OBERTEL (loc.cit.) das Sulfaminsaurechlorid [(II)] als Zwischenkörper bei der Reaktion aus. Er nahm an, daß das aus O_2SCl^+ und Ammoniak entstehende Addukt viel rascher HCl als ein Proton abgibt.

In die Oktettlücke des $O_2SNH_2^+$ lagert sich nun Ammoniak ein:

(IV) 

Endlich spaltet sich ein Proton ab:

$$[H_2N\text{-}SO_2\text{-}NH_3]^+ \longrightarrow H_2N\text{-}SO_2\text{-}NH_2 + H^+$$

Abgesehen von der Unkenntnis des monomeren $(O_2SN)^-$, und der niedrigen Sulfamid-Ausbeute bei der Umsetzung von Sulfamidsäurechlorid, gibt auch OERTEL (loc. cit.) nur eine Möglichkeit der Sulfamid-Bildung, während die Entstehung von ketten- und ringförmigen Verbindungen offen bleibt.

Vergleicht man die Reaktionsprodukte der Sulfurylchlorid-Ammoniak-Umsetzung der älteren Autoren (8-14,34) mit den Ergebnissen von DEGERING und GROSS (17), JOSEPH (30), OERTEL (21) und vorliegender Arbeit, so sieht man, daß die Sulfamid-Ausbeute umso höher wird, je schonender die Reaktionsbedingungen sind. Niedere Reaktionstemperatur, Verdünnung des eintropfenden Sulfurylchlorids, sowie Homogenität des Reaktionssystems sind wesentlich. Was DEGERING und GROSS (17) durch intensive Durchmischung erzielten, erreichten wir durch langsames, tropfenweises Zugeben der Sulfurylchlorid-Lösung bei niederer Tourenzahl des Rührers.

Nach unserer Ansicht scheint die Ammonolyse des Sulfurylchlorids, die zum Sulfamid führt, die Primärreaktion zu sein. Bei dieser heftig verlaufenden Umsetzung sind örtliche Temperaturerhöhungen - wie an der Eintropfstelle - nicht ausgeschlossen. Auch ist an diesen Stellen im flüssigen Ammoniak eine erheblich höhere Konzentration von Ammonchlorid und damit saure Reaktion (51,52) vorhanden. In diesen Zonen mag es nun unter dem Einfluß von Temperatur und Säuregrad

zur intermolekularen Ammoniakabspaltung aus dem Sulfamid und zur Bildung von Imido- und Sulfuryl-disulfamid kommen. Trisulfimid könnte dann durch intramolekulare Ammoniakabspaltung aus dem Sulfuryldisulfamid entstehen (35,2), gemäß

$$H_2N\text{-}SO_2\text{-}NH\text{-}SO_2\text{-}NH\text{-}SO_2\text{-}NH_2 \longrightarrow [HNSO_2]_3 + NH_3$$

wie durch PAPENFUHS (35) an Sulfuryl-disulfamid-salzen nachgewiesen wurde.

Trisulfimid müßte, da es Sulfuryl-disulfamid voraussetzt, mengenmäßig wesentlich hinter diesem zurücktreten, Sulfuryl-disulfamid wiederum in geringerem Maße als Imido-disulfamid entstehen. Dies ist auch der Fall, wie im Versuchsteil gezeigt wird.

Der Einfluß des Säuregrades läßt sich aus der Sulfurylfluorid-Ammoniak-Umsetzung entnehmen. Auf Grund der Schwerlöslichkeit von Fluoriden in flüssigem Ammoniak entfällt hier die saure Reaktion; dementsprechend verläuft die Umsetzung nur bis zum in sehr hoher Ausbeute entstehenden Sulfamid, während die Bildung kettenförmiger Verbindungen weitgehend unterbleibt.

Kommt es bei der Sulfurylchlorid-Ammoniak-Umsetzung auf eine möglichst hohe Sulfamid-Ausbeute an, so ist sie auch vom Lösungsmittel für Sulfurylchlorid abhängig. In dem mit flüssigem Ammoniak mischbaren Methylenchlorid ist für sofortige Reaktion zwischen den Partnern gesorgt. Die Umsetzung verläuft heftig. Es kann hier neben Sulfamid-, Imido- und Sulfuryl-disulfamid-Bildung besonders gut zur Ammoniak-Abspaltung aus letzteren beiden und zur Trisulfimid-Bildung kommen. Dies wird bestätigt durch die Ergebnisse von KAUFMANN (33), der Trisulfimid-Bestimmungen in nach GERTEL (21) erhaltenen Rückständen durchführte und 4 - 9 % Trisulfimid fand. Gutes Rühren scheint bei diesem Verfahren angebracht zu sein.

Mit flüssigem Ammoniak nicht mischbare Solventien teilen sich in solche, die spez. leichter, und solche, die spez. schwerer als flüssiges Ammoniak sind. Dabei zeigt sich, daß bei den spez. leichteren (Gasolin), die sich über dem flüssigen Ammoniak befinden, hohe Umdrehungszahlen des Rührers notwendig sind, damit für Durchmischung und Ammoniak-Überschuß gesorgt ist (30,17). Bei den spez. schwereren ergab sich, daß bei verhältnismäßig niedere Umdrehungszahlen die Sulfamid-Ausbeute auf etwa 70 % ansteigt Das im schweren Solvens gelöste Sulfurylchlorid (Chloroform, Trichloräthylen) tropft durch das flüssige Ammoniak, wobei für Ammoniak-Überschuß, Abführung der Reaktionswärme, Verteilung der Reaktionszone auf die ganze "Reaktionsstrecke" gesorgt ist. Es wurden auch nur bis zu 3% Trisulfimid gefunden.

Darstellung und Reaktionen des Sulfamidsäurechlorids

Die ersten bekannt gewordenen Versuche zur Gewinnung von Sulfamidsäurechlorid, $H_2N\text{-}SO_2Cl$ gehen auf EPHRAIM und GUREWITSCH (14) zurück. Sie setzten zunächst $OSCl_2$ mit $H_2N\text{-}SO_3H$ im Einschmelzrohr bei 150° erfolglos um. Weiter ließen sie PCl_5 auf $H_2N\text{-}SO_3H$ einwirken und erhielten ihrer Meinung nach eine Molekül-Verbindung der Formel $Cl_3P\text{-}NH_2\text{-}SO_2Cl$. Erst KIRSANOW (63) erkannte, daß ein Trichlor-phosphazo-schwefelsäurechlorid vorlag, das nach

$$H_2N\text{-}SO_3H + 2\ PCl_5 \longrightarrow Cl_3P{=}N\text{-}SO_2Cl + OPCl_3 + 3\ HCl$$

entstanden war.

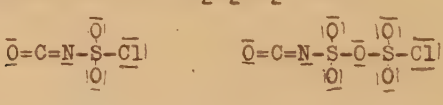
Denivelle (6) hoffte durch Umsetzung von Chlorsulfonsäure-phenylester mit Ammoniak zum Ziel zu gelangen. Das vielleicht intermediär entstehende H_2N-SO_2Cl reagiert aber sehr schnell mit Ammoniak unter Bildung von Trisulfimid und langen S-N-Ketten weiter:

$$NH_3 + C_6H_5O-SO_2Cl \longrightarrow C_6H_5OH + [\ H_2N-SO_2Cl\ ]$$

$$n\ H_2N-SO_2Cl + m\ NH_3 \longrightarrow x\ (NH_4NSO_2)_3 + y\ H_2N-SO_2(HNSO_2)_zNH_2$$

So verliefen zunächst alle Versuche zur Gewinnung des einfachen Sulfamidsäurechlorids ergebnislos, obschon seine N-Substitutionsprodukte leicht darstellbar und recht beständig sind (6,59,60,61).

Erst 1956 gelang GRAF (28) die Darstellung aus N-Carbonyl-sulfamidsäurechlorid durch Umsetzung mit Wasser. GRAF setzte flüssiges Chlorcyan mit Schwefeltrioxid ohne Lösungsmittel bei -5° bis -10° um, erhielt ein flüssiges Gemisch von $OC=N-SO_2Cl$ (I) und $OC=N-S_2O_5Cl$ (II), sowie kristallines $O(CCl)_2N_2SO_2$ (III):



(I) (II) (III)

Dieses Gemenge wurde unter Durchleiten von Chlorcyan auf 130-140° erhitzt, wobei $OC=N-SO_2Cl$ mit etwas ClCN abdestilliert. Folgende Umsetzungen spielen sich nach GRAF ab:

a) bei tiefer Temperatur:

1) $SO_3 + ClCN \longrightarrow OC=N-SO_2Cl$

2) $2\ SO_3 + ClCN \longrightarrow OC=N-S_2O_5Cl$

3) $SO_3 + 2\ ClCN \longrightarrow O(CCl)_2N_2SO_2$

b) bei erhöhter Temperatur:

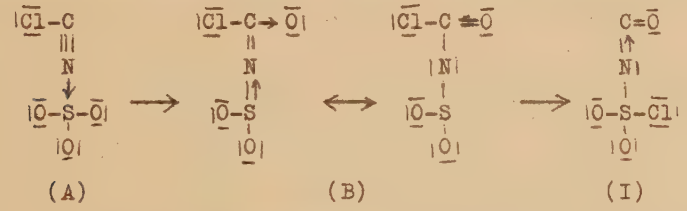
4) $OC{=}N{-}S_2O_5Cl + O(CCl)_2N_2SO_2 \longrightarrow 3\ OC{=}N{-}SO_2Cl$

5) $O(CCl)_2N_2SO_2 \longrightarrow ClCN + OC{=}N{-}SO_2Cl$

6) $OC{=}N{-}S_2O_5Cl + ClCN \longrightarrow 2\ OC{=}N{-}SO_2Cl$

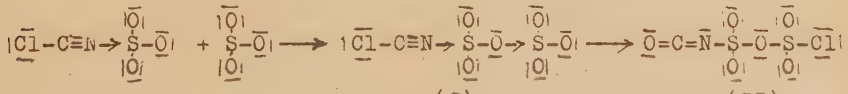
Reaktionsmechanismus nach GRAF

Beim ersten Reaktionsschritt füllt das freie am N haftende Elektronenpaar im ClCN die S-Elektronenlücke im SO_3. Die entstehende Zwischenform A vermag wohl erst bei höherer Temperatur in stärkerem Umfange über die instabile Zwischenform B zur stabilen Endform I zu gelangen:



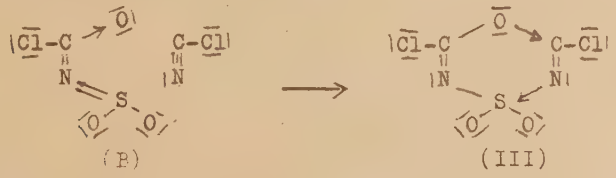
(A) (B) (I)

Bei tiefer Temperatur lagert sich leicht nochmals 1 Mol SO_3 mit seiner Elektronenlücke an die Primärform A unter Bildung der Zwischenform C, die sich in ähnlicher Weise zu II umlagert:



(C) (II)

Ebenso leicht lagert sich anscheinend ClCN an die Zwischenform B unter Bildung von III :



(B) (III)

B würde dann auch beim thermischen Zerfall von III in I neben ClCN auftreten (Gleichung 5).
Auch in vorliegender Arbeit wurde $OC{=}\underline{N}{-}SO_2Cl$ nach dem oben beschriebenen Verfahren gewonnen.

Chlorcyan wurde durch Einleiten von Chlor in eine wäßrige $K_2[Zn(CN)_4]$-Suspension mit sehr hoher Ausbeute erzeugt (46):

$$K_2[Zn(CN)_4] + 4\ Cl_2 \longrightarrow 4\ ClCN + 2\ KCl + ZnCl_2$$

ClCN wird schon während der Reaktion verflüchtigt (Sdp.12^o); dadurch wird es der Hydrolyse entzogen und Nebenreaktionen, die zur Bildung von NH_4Cl, HCN, HNCO, CO_2, Di- und Paracyan, sowie Cyanurchlorid führen (64), werden vermieden.

$H_2N{-}SO_2Cl$ durch Hydrolyse von $OC{=}N{-}SO_2Cl$

Von den reaktionsfähigen Gruppen beherrscht der Isocyan-Rest des $O{=}C{-}\underline{N}{-}SO_2Cl$ das Reaktionsbild. Durch die polarisierende Wirkung der Sulfochlorid-Gruppe wird die Reaktivität der Isocyan-Gruppe erheblich gesteigert. Mit Wasser erfolgt nach GRAF (28) Umsetzung in 2 Stufen:

a) $OC{=}\underline{N}{-}SO_2Cl + H_2O \longrightarrow HOOC{-}NH{-}SO_2Cl \longrightarrow H_2N{-}SO_2Cl + CO_2$

b) $H_2N{-}SO_2Cl + H_2O \longrightarrow H_2N{-}SO_3H + HCl$

Um die explosionsartige Reaktion auf Stufe a) zu halten, sind von GRAF (65), APPEL und BERGER (47) sowie OERTEL (loc. cit.) verschiedene Möglichkeiten der H_2O-Zugabe vorgeschlagen worden. Wir verwandten die von APPEL und BERGER (47) empfohlene Ameisensäure. Lediglich bei der Aufarbeitung der Endstoffe gewannen wir das Säurechlorid durch Umkristallisieren aus Methylenchlorid.

In der Literatur sind folgende Reaktionen des Sulfamidsäurechlorids bekannt geworden:

Mit aromatischen Aminen bilden sich nach GRAF (68) substituierte Sulfamide, $Ar-NH-SO_2-NH_2$, in fast quantitativer Ausbeute.

Mit Aromaten tritt nach GRAF (69) unter katalytischem Einfluß von $AlCl_3$ Friedel-Crafts-Reaktion ein. Es bilden sich Aryl-sulfonamide, $Ar-SO_2-NH_2$.

Mit Hydrazin erhalten APPEL und BERGER (47) bislang noch unbekanntes Hydrazo-disulfamid, $H_2N-SO_2-NH-NH-SO_2-NH_2$.

Mit Alkoholaten fanden APPEL und SENKPIEL (70) erstmals einfache Ester der Sulfamidsäure, H_2N-SO_2-OR.

Mit Kaliumfluorid erhalten APPEL und SENKPIEL (71) das Sulfamidsäurefluorid, H_2N-SO_2F.

Umsetzung von Sulfamidsäurechlorid mit flüssigem Ammoniak

Die Reaktion von Sulfamidsäurechlorid, H_2N-SO_2Cl mit flüssigem Ammoniak wurde in wenigen Versuchen bereits von OERTEL (21) untersucht. Er verwandte Methylenchlorid als Lösungsmittel und erhielt neben Ammonchlorid ein Gemenge von Sulfamid (23 -32 %), Imido-disulfamid-Ammonium (36 - 53 %) und Trisulfimid-Ammonium (6.6 - 22 %). Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf eingesetztes Säurechlorid. Die gleichzeitige Entstehung der isomeren Verbindungen Sulfamid, Imido-disulfamid- und Trisulfimid-Ammonium läßt sich nach OERTEL durch

$$n\ H_2N-SO_2Cl + 2\ n\ NH_3 \longrightarrow [O_2SN_2H_4]_n + n\ NH_4Cl$$

ausdrücken. In $[O_2SN_2H_4]_n$ sind nach unseren chromatographischen Befunden nun auch noch Sulfuryl-disulfamid und wahrscheinlich auch Triimido-disulfamid als Ammonsalze enthalten.

Es wurde nun die Reaktion unter wechselnder Verdünnung des Säurechlorids in Methylenchlorid, Acetonitril und Äther studiert. Auch hiebei wurde das im Versuchsteil beschriebene Analysenverfahren verwandt. In allen Solventien wurde trotz wechselnder Verdünnung keine wesentliche Änderung der Sulfamid-Ausbeute festgestellt. Sulfamid und alle anderen Verbindungen scheinen mit ziemlich gleichbleibendem Anteil am Reaktionsgut beteiligt zu sein. Im einzelnen ergeben sich folgende Durchschnittswerte:

Solvens	$O_2S(NH_2)_2$	$NH_4N(SO_2NH_2)_2$	$O_2S(NH_4NSO_2NH_2)_2$	$(NH_4NSO_2)_3$
H_2CCl_2	19.5	66.9	9.6	4.4
H_3C-CN	37.0	58.8	12.6	0.9
Äther	50.0	40.3	11.3	1.7

Es überraschen die besonders in Methylenchlorid niedere Sulfamid-Ausbeute und der in jedem Solvens hohe Imido-disulfamid-Anteil. Er ist offensichtlich auf Kosten des Sulfamid-Anteils entstanden, der gegenüber den Sulfurylchlorid-Umsetzungen sehr niedrig ist.. Die im Vergleich zu OERTEL (21) niedrigen Trisulfimid-Werte lassen sich auch hier durch anwesendes Sulfuryl-disulfamid erklären. Mit dem Auftreten von Triimido-disulfamid im Reaktionsgut kann man die Abweichungen vom Prozentsummen-Wert begründen.

Sollte bei dieser Umsetzung die Reaktion ebenso mit einer einfachen Ammonolyse des Säurechlorids wie bei der Sulfurylchlorid-Ammoniak-Umsetzung zu erklären sein, so müßte hier auf Grund der hohen Imido-disulfamid-Werte die Reaktion wesentlich heftiger durchgreifen, um so die"heißen Zonen" zu bilden, die unserer Ansicht nach nötig sind, damit sich Imido- und Sulfuryl-disulfamid, sowie Trisulfamid bilden,

nachdem hier niedrigere Ammonium-Ionenkonzentration vorliegt. Diese Ansicht gewinnt an Wahrscheinlichkeit, wenn man das Verhalten von Sulfurylchlorid und Sulfamidsäurechlorid gegenüber Wasser vergleicht. Auch hier zeigt sich Sulfamidsäurechlorid als die heftiger reagierende Verbindung.

Hinweise auf verzweigte Ketten (13) im Reaktionsgut können aus chromatographischen Untersuchungen nicht entnommen werden. Tetrasulfimid, dessen Methyl-Derivat $(H_3CNSO_2)_4$ APPEL und GOEHRING (62) erstmals erhielten, wurde an unserem Institut von LEIDERER, PAPENFUHS und BENCKER (loc. cit.) auf anderem Wege in Form seiner Salze rein gewonnen. Es konnte in keinem chromatographisch untersuchten Reaktionsgut nachgewiesen werden. Sein chromatographisches Verhalten und seine saure Hydrolyse sind zu charakteristisch, als daß es hier übersehen wurde. OERTEL, der es im Reaktionsgut annimmt, bediente sich einer noch ungenauen Hydrolysenmethode und rechnete vor allem nicht mit dem Vorhandensein von Ammonium-sulfuryl-disulfamid, das erst jüngst von PAPENFUHS aufgefunden und studiert wurde.

Acetylierung von Sulfamidsäurechlorid und Sulfamidsäurefluorid

Die Reaktion von Sulfamidsäurechlorid und Sulfamidsäurefluorid mit Essigsäureanhydrid führt in trockenem Benzol unter dem katalytischen Einfluß von konz. Schwefelsäure in guten Ausbeuten zum N-Acetyl-sulfamidsäurechlorid (Smp. 99°) und N-Acetyl-sulfamidsäurefluorid (Smp. 123°) gemäß

$$(H_3C\text{-}CO)_2O + H_2N\text{-}SO_2X \longrightarrow H_3C\text{-}CO\text{-}NH\text{-}SO_2X + H_3C\text{-}COOH$$

(X = Cl bzw. F)

N-Acetyl-sulfamidsäurechlorid wurde von GRAF (58) auf anderem Wege aus $OC{=}\underline{N}\text{-}SO_2Cl$ und Essigsäure dargestellt.

Umsetzung von Sulfamidsäurechlorid mit Silber-Imidodisulfamid

Sie wurde in trockenem Acetonitril vollzogen und sollte zum noch unbekannten Nitrido-trisulfamid, $N(SO_2NH_2)_3$ führen. Statt dessen tritt an den endständigen NH_2-Gruppen des Imido-disulfamids Substitution in

I a) $AgN(SO_2NH_2)_2 + H_2N\text{-}SO_2Cl \longrightarrow H_2NSO_2(HNSO_2)_2NH_2 + AgCl$

b) $AgN(SO_2NH_2)_2 + 2\ H_2NSO_2Cl \longrightarrow H_2NSO_2(HNSO_2)_3NH_2 + AgCl + HCl,$

die zunächst ein Gemisch von Sulfuryl- und noch unbekanntem Triimido-disulfamid liefert. Wahrscheinlich unter dem Einfluß des freiwerdenden HCl vollzieht sich teilweise intramolekulare Ammoniakabspaltung :

II c) $H_2N\text{-}SO_2(HN\text{-}SO_2)_2NH_2 \longrightarrow (HNSO_2)_3 + NH_3$

d) $H_2N\text{-}SO_2(HN\text{-}SO_2)_3NH_2 \longrightarrow (HNSO_2)_4 + NH_3$

Somit hat man es mit einem Gemisch von Sulfuryl- und Triimido-disulfamid, sowie Tri- und Tetrasulfimid zu tun, dem außerdem nicht umgesetztes Imido-disulfamid beigemengt ist. Erst durch papierchromatographische Untersuchung konnte die nach zwei Richtungen hin verlaufende Reaktion geklärt werden.

Sulfamidsäurefluorid, $H_2N\text{-}SO_2F$

stellten wir nach den allgemein gehaltenen Angaben von JONAS und VOIGT (46) aus $OC{=}N\text{-}SO_2F$ durch Umsatz mit Ameisensäure in 81 proz. Ausbeute dar:

$OC{=}N\text{-}SO_2F + HCOOH \longrightarrow HOOC\text{-}NH\text{-}SO_2F + CO \longrightarrow H_2N\text{-}SO_2F + CO_2 + CO$

Bei der Umsetzung des in $H_3C\text{-}CN$ gelösten $H_2N\text{-}SO_2F$ mit flüssigem NH_3 entstanden 98 % Sulfamid. Die Ammonolyse verläuft hier glatt und ohne Nebenprodukte.

Beschreibung der Versuche

Lösungsmittel und Ausgangsstoffe

Methylenchlorid wird 1-2 Tage über P_4O_{10} aufbewahrt, dann abdestilliert. Sdp. 41.6° .

Trichloräthylen wurde verschieden gereinigt. Einmal wird es 4 h über P_4O_{10}, darauf 2 h über K_2CO_3 am Rückfluß zum Sieden erhitzt und abdesilliert.

Es kann auch unter Abtrennung von Vor- und Nachlauf destilliert werden, dann läßt man über Nacht über K_2CO_3 stehen und destilliert anschließend nochmals unter Rühren. Sdp. 87°. Das nach der ersten Art gereinigte Solvens wurde bei der Umsetzung 30), das anders bereitete wurde zur Umsetzung 31) und 32) herangezogen.

Chloroform wird im Scheidetrichter zur $OCCl_2$-Entfernung mehrmals mit dest. Wasser gewaschen, dann über P_4O_{10}, endlich über K_2CO_3getrocknet und unter Rühren destilliert. Sdp.61.2°.

Acetonitril wird 4 h über P_4O_{10} unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und 2-3 mal über P_4O_{10} destilliert, bis dieses sich nicht mehr verfärbt. Anschließend wird über K_2CO_3 rektifiziert, das bei 200° getrocknet war. Ausbeute 70%.

Ameisensäure, handelsübliche 95-98 proz. HCOOH wird 1-2 Wochen über gepulvertem B_2O_3 verwahrt, dann im Vakuum bei 40° und 60 Torr destilliert. Ausbeute 60%.

Dioxan wird 2 mal über Ätznatron, anschließend über Na unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, dann destilliert.

Benzol und Äther wurden über Na getrocknet, dann destilliert.

Äthanol und Isopropanol wurden über CaO 8 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, dann destilliert.

Sulfurylchlorid, das vor allem mit HCl, SO_2 und Cl_2 verunreinigt ist, wird über eine Vigreux-Kolonne langsam destilliert; ein ziemlich großer Vorlauf wird verworfen. Durch das fast farblose Destillat wird trockener N_2 geleitet,

wobei die gasförmigen Fremdstoffe größtenteils entfernt werden. Nach anschließender Rektifikation erhält man fast völlig farbloses O_2SCl_2, Sdp. 69.5°. Ausbeute 80%.

Kalium-imido-disulfamid, $KN(SO_2NH_2)_2$ erhält man nch JOSEPH (30), indem man in eine Lösung von 48.0 g (0.5 Mol) Sulfamid in 500 ml 0.5 n KOH solange einen kräftigen Wasserdampfstrom einleitet, bis kein NH_3 mehr entweicht:

$$2\ O_2S(NH_2)_2 + KOH \longrightarrow KN(SO_2NH_2)_2 + NH_3 + H_2O$$

Die wässrige Lösung wird bei 12 Torr und 25-30° bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt und mit absol. Alkohol versetzt. Das Ganze wird kurz zum Sieden erhitzt, die farblosen Kristalle abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute: 100 g (93%).

78.3 mg Sbst.: 175.6 mg $BaSO_4$
472.6 mg " .: 199.1 mg K_2SO_4
3.177 mg " .: 0.584 ml N_2 (730 Torr/23 °)

$KN(SO_2NH_2)_2$				
(213.3)	Ber.	S 30.0;	N 19.7;	K 18.3
	Gef.	30.8;	20.4;	18.9

Freies Imido-disulfamid, $HN(SO_2NH_2)_2$ gewinnt man nach LEIDERER (31) durch Umsetzung von 21.3 g (0.1 Mol) $KN(SO_2NH_2)_2$ mit 36.4 g (1.0 Mol) HCl, gelöst in 200 ml absol. Methanol. Man schüttelt das Gemisch 4 h auf der Maschine und filtriert dann vom entstandenen KCl (7.5 g) ab. Methanol und überschüssiger HCl werden bei 13 Torr und 20° abdestilliert; das zurückbleibende, rohe, freie Imido-disulfamid wird aus einem Gemisch von 200 ml $H_3C\text{-}CN$ und 150 ml C_6H_6 umkristallisiert und fällt so in sehr schönen, farblosen Nadeln an. Smp. 158°. Ausbeute: 8.5-9.0 g (90-95 %).

260.3, 235.1 mg Sbst.: 14.70, 13.40 ml 0.1 n OH^-.

$HN(SO_2NH_2)_2$	≙ 98.5, 99.6 proz. Säure
(175.2)	

Ammonium-imido-disulfamid, $NH_3,HN(SO_2NH_2)_2$;
8.8 g (0.05 Mol) $HN(SO_2NH_2)_2$ werden in 100 ml absol. Äthanol gelöst, filtriert und dazu unter Rühren eine Lösung von 4 g NH_3 in 100 ml Äthanol getropft. Das ausfallende $NH_3,NH(SO_2NH_2)_2$ wird abfiltriert und mit wenig Alkohol und Äther gewaschen.
Ausbeute: 8.5-9.0 g (90-95%).
49.3, 90.6 mg Sbst.: 119.5, 217.0 mg $BaSO_4$
65.6, 60.4 mg " .: 13,68, 12.67 ml 0.1 n H^+
301.0, 367.5 mg " .: 15.62, 19.36 ml 0.1 n OH^-.

$NH_3,HN(SO_2NH_2)_2$	Ber.	S 33.4 ; N 29.2	NH_4^+	9.4
(192.2)	Gef.	33.3,32,9; 29.2,29.4;		9.4,9.5

Silber-imido-disulfamid, $AgN(SO_2NH_2)_2$ (45): Man löst 21.3 g (0.1 Mol) $KN(SO_2NH_2)_2$ in 250 ml Wasser und tropft dazu unter Rühren eine Lösung von 18.7 g (0.11 Mol) $AgNO_3$ in 100 ml Wasser. Das ausfallende $AgN(SO_2NH_2)_2$ wird abfiltriert, mit wenig Wasser, dann mit Methanol und Äther gewaschen und bei 110° getrocknet. Ausbeute: 27.2 g (96%).
463.7, 542.8, 630.7 mg Sbst.: 16.22, 18.94, 22.16 ml 0.1 n SCN^-

$AgN(SO_2NH_2)_2$	Ber. Ag 38.3	
(282.1)	Gef. "	37.7, 37.7, 37.9.-

Natrium-Sulfamid, $NaHNSO_2NH_2$ (22): Im 2 l-Dreihalskolben werden unter Rühren 6.9 g (0.3 Mol) von Krusten befreites Na in 750 ml absol. Äthanol gelöst. Dazu tropft man unter Rühren eine Lösung von 28.8 g (0.3 Mol) Sulfamid in 800 ml absol. Äthanol. Dabei scheidet sich $Na-NHSO_2NH_2$ kristallin ab. Man filtriert mittels Glasfritte, wäscht mit Äthanol und Äther und trocknet im Vakuum. Ausbeute: 35 g (99.7%).
Das Präparat ist analysenrein.

Rohes Sulfuryl-disulfamid, $O_2S(HN-SO_2-NH_2)_2$ erhält man nach PAPENFUHS (35) durch Umsetzung von O_2SCl_2 mit $Na-NH-SO_2-NH_2$ in Acetonitril:

$$O_2SCl_2 + 2\ Na-NH-SO_2-NH_2 \longrightarrow O_2S(NH-SO_2-NH_2)_2 + 2\ NaCl$$

11.8 g (0.1 Mol) Na-NH-SO_2- NH_2 werden mit einer Lösung von 6.75 g (0.05 Mol) O_2SCl_2 in 150 ml absol. H_3C-CN unter Kühlung übergossen und die entstandene Suspension über Nacht geschüttelt. Das Solvens wird dann bei 12 Torr und 20° abdestilliert und der verbliebene Rückstand 3 mal mit je 200 ml trockenem Äther jeweils 2 h geschüttelt und filtriert. Die vereinigten Filtrate liefren beim Abdunsten im Vakuum farbloses, 90 proz. Sulfuryl-disulfamid. Ausbeute: 9.5 g (75%).

Barium-Sulfuryl-disulfamid, Dihydrat; (35)

$O_2S(\underline{N}\text{-}SO_2\text{-}NH_2)$ Ba,2 H_2O : 5.1 g (20 m Mol) rohes $O_2S(HNSO_2NH_2)_2$ werden in 50 ml Wasser gelöst, mit gesättigter $Ba(OH)_2$-Lösung gegen Methylrot neutralisiert, von wenig Festkörper abgetrennt und das Filtrat unter Rühren mit der dreifachen Menge Äthanol oder Aceton gefällt. Das Dihydrat wird bei 20° und 750 Torr 24 h über Silicagel getrocknet. Ausbeute: 6.8-7.2 g (80-84%).

115.4, 93.9 mg Sbst.: 179.9, 147.7 mg $BaSO_4$ (S-Bestimmung)
188.2 mg " .: 98.7 mg $BaSO_4$ (Ba-Bestimmung)
216.2, 208.9 mg " .: 19.55, 18.75 ml 0.1 n HCl
514.4 mg " .: 44.6 mg H_2O

$O_2S(\underline{N}\text{-}SO_2\text{-}NH_2)_2Ba$, 2 H_2O	Ber. S 22.6	; Ba 32.4;
(425.6)	Gef. 21.4,21,6	; 30.9;
	Ber. N 13.2	; H_2O 8.5
	Gef. 12.7,12.6	; 8.7.-

Ammonium-Sulfuryl-disulfamid, Monohydrat

$O_2S(NH_3,HN\text{-}SO_2\text{-}NH_2)_2$, H_2O

a) 6.4 g (15mMol) $O_2S(N\text{-}SO_2\text{-}NH_2)_2Ba$, 2 H_2O gelöst in 50 ml Wasser werden mit einer Lösung von 2.0 g (15 m Mol) $SO_4(NH_4)_2$ versetzt, dann eine Stunde geschüttelt. Man filtriert vom $BaSO_4$ ab, versetzt das Filtrat mit 5 ml konz. NH_3 und überschichtet die Lösung vorsichtig mit der 8-10 fachen

Menge Aceton. Nun läßt man 4–10 Tage erschütterungsfrei stehen; in dieser Zeit fällt das Monohydrat in großen Kristallen aus, die abfiltriert, mit Methanol, dann Äther gewaschen und an der Luft getrocknet werden.
Ausbeute: 2.9 g (63%)
b) 5.1 g (20 mMol) rohes $O_2S(NH\text{-}SO_2\text{-}NH_2)_2$ werden in überschüssigem konz. NH_3/H_2O gelöst, filtriert und mit dem 8–10 fachen Volumen Aceton überschichtet. Man erhält wie vorher das Monohydrat. Ausbeute: 4.4 g (72%).

50.0, 74.6 mg Sbst.: 113.7, 168.3 mg $BaSO_4$
66.1, 79.4 mg " .: 12.97, 15.56 ml 0.1 n HCl
274.4, 233.2 mg " .: 17.33, 14.70 ml 0.1 n NaOH
564.8 mg " .: 38.0 mg H_2O

$O_2S(NH_3,HN\text{-}SO_2\text{-}NH_2)_2$, H_2O (306.3) Ber. S 31.4 ; N 27.4 ;
Gef. 31.2, 31.0 ; 27.5, 27.5 ;
Ber. NH_4^+ 11.8 ; H_2O 5.9
Gef. 11.4, 11.4; 6.7.-

Ammonium-Tetrasulfimid, $(NH_3,HNSO_2)_4$
3.11 g (5 mMol) von PAPENFUHS (35) gewonnenes $[Ba(NSO_2)_2,H_2O]_2$ wird mit 2.0 g (15 mMol) $SO_4(NH_4)_2$ in wässriger Lösung 4 h geschüttelt. Dann wird von $BaSO_4$ abgetrennt und das Filtrat bei 30° und 12 Torr bis zur Kristallisation eingeengt. Ausbeute: 1.8 g (94%) sulfatfreies, kristallines, chromatographisch auf Reinheit geprüftes $(NH_3,HNSO_2)_4$.-

Ammonium-sulfaminat, $H_2NSO_3NH_4$: 9.7 g (0.1 Mol) H_2NSO_3H werden mit wässrigem NH_3 gegen Phenolphtalein neutralisiert und zur filtrierten Lösung unter Rühren das fünffache Volumen Isopropanol getropft. Das Ammoniumsalz fällt in schönen, farblosen Blättchen an. Ausbeute: 8.0 g (70%).

54.8, 56.1 mg Sbst.: 110.5, 114.0 mg $BaSO_4$.
69.4, 75.2 mg " .: 12.14, 13.28 ml 0.1 n HCl
215.2 mg " .: 18.90 ml 0.1 n NaOH

$H_2NSO_3NH_4$	Ber. S 28.1	; N 24.6	; NH_4^+ 15.8;
	Gef. 27.7, 27.9	; 24.5, 24.7	; 15.8;

Ammonium-Trisulfimid, $(NH_3,HNSO_2)_3$: Nach JOSEPH (30) füllt man je 2.0 g (20.8 mMol) reines Sulfamid in 6 starkwandige Reagenzgläser, die mit durchbohrten Stopfen verschlossen sind. Durch sie führt ein gebogenes Glasrohr als Druckausgleich und Schutz gegen eindringende Öldämpfe. Die Temperatur in einem mit Pottasche gefüllten Reagenzglas, in dem ein Thermometer steckt, verfolgt. Man erhitzt im Ölbad im Laufe einer Stunde bis 92°, wobei völlige Schmelze eintritt. Dann steigert man während der nächsten 2 Stunden die Temperatur auf 180°, dann auf 200°, die 4 h gehalten werden. Nach dem Erkalten wird jede Schmelze mit 5 ml Wasser aufgenommen und filtriert. Die vereinigten Filtrate werden mit 50 ml Methanol versetzt, wobei sich sofort farblose $(NH_3,HNSO_2)_3$-Kristalle abscheiden, die abgesaugt, mit Methanol und Äther gewaschen und über P_4O_{10} getrocknet werden. Ausbeute: 11.0 g (92%).

85.0, 54.7 mg Sbst.: 197.5, 126.7 mg $BaSO_4$
54.6, 54.7 mg " .: 11.14, 11.34 ml 0.1 n HCl
196.5, 216.2 mg " .: 19.85, 21,67 ml 0.1 n NaOH

$(NH_4NSO_2)_3$	Ber. S 33.4	; N 29.2	; NH_4 18.8	;
(288.3)	Gef. 31.9,31.8	; 28.6, 29.0	; 18.2, 18.1.-	

Gewinnug von Chlorcyan (46)

Im 2 l-Dreihalskolben werden Lösungen von 260 g (4 Mol) KCN in 400 ml H_2O und 290 g (1 Mol) $ZnSO_4,7\ H_2O$ in 400 ml H_2O zusammengegeben, wobei eine wässrige Suspension von 1 Mol $K_2[Zn(CN)_4]$ entsteht. Mit N_2 wird die Luft aus dem Reaktionsgefäß entfernt. Nun wird mittels G1-Fritte rasch Cl_2 bei kräftigem Rühren in die Suspension geleitet (8-10 Blasen/sec). Nach 1-2 h entweicht kräftig ClCN aus dem Gemisch. Durch Kühlung mit Leitungswasser wird Erwärmung der Suspension über 20° vermieden. ClCN wird mit $CaCl_2$ getrocknet und in einem auf -25° gekühlten Vierhals-1 l-kolben kondensiert. Sobald die Hälfte des Chlors eingeleitet ist, wird der Cl_2-Strom stündlich um 2-3 Blasen verringert. Nach etwa 5 h ist die Reaktion beendet; das restliche ClCN wird mit N_2 übergetrieben. Ausbeute: 240 g (98%).

ClCN, ein farbloses, zu Tränen reizendes , giftiges Gas, wird bei 12.7° flüssig, bei -5° fest.

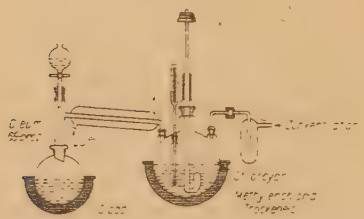
Darstellung von $OCNS_2O_5Cl$ und $C_2O_3N_2Cl_2S$ (28)

Man destilliert in 240 g (4 Mol) flüssiges ClCN erst bei etwa -5° aus 65 proz. Oleum langsam SO_3 (2-3 Tropfen/sec) unter stetigem Rühren ein. Die exotherme Reaktion zwischen ClCN und SO_3 verläuft rasch, jedoch nicht heftig. Mit fortschreitender Reaktion senkt man die Temperatur im Reaktionsgefäß durch verstärkte Außenkühlung auf etwa -15°. Schon kurz nach Beginn der SO_3-Zufuhr beginnt eine ständig sich vermehrende Kristallabscheidung. Man führt SO_3 solange zu bis keine nennenswerte Temperaturdifferenz zwischen Kühlbad und Reaktionsmischung mehr vorhanden ist.Das Reaktionsende ist im allgemeinen erreicht, wenn aus 720 g 65 proz. Oleum etwa 425 g (5.33 Mol) SO_3 abdestilliert sind und eine Ölbad-Temperatur von 200° erreicht war.

Anwesenheit von überschüssigem SO_3 im Reaktionsgemisch ist durch Zugabe von 5 ml ClCN auszuschließen. Im Kolben liegt nun ein Gemenge aus farblosem, flüssigem $OC:NSO_2-O-SO_2-Cl$ und kristallinem $O(CCl)_2N_2SO_2$ vor, die nach

$$2\ SO_3 + ClCN \longrightarrow OC:N-S_2O_5Cl$$
$$SO_3 + 2\ ClCN \longrightarrow O(CCl)_2N_2SO_2$$

entstanden und zur nächsten Umsetzung im Vierhalskolben verbleiben (Abbild 1).



Abbild. 1

$\underline{OC:N-SO_2-O-SO_2Cl}$, Pyroschwefelsäure-Chloridcarbonylamid ist farblos, flüssig, von stechendem Geruch. Es spaltet beim längeren Erhitzen auf 150-160° SO_3 unter Bildung von $OC:N-SO_2Cl$ ab. Sdp. 12 Torr 67-68°; Smp. -32°.

$\underline{O(CCl)_2N_2SO_2}$, 3.5.-Dichlor-1.4.2.6-sulfonoxdiazin bildet farblose Nadeln, Smp. 150°, zerfällt beim Erhitzen in ClCN und $OC:N-SO_2Cl$.

Darstellung von $OC:N-SO_2Cl$

Um nur $OC:N-SO_2Cl$ zu erhalten, erhitzt man das vorher aus 240 g ClCN und 425 g SO_3 erhaltene Reaktionsgemisch unter Rühren allmählich auf 120-125°. Den Oleumkolben ersetzt man vorher durch einen anderen, aus dem man flüssiges ClCN verdampft. Das ClCN wird mittels Einleitrohr über den erhitzten Sumpf geleitet. Das Gasableitungsrohr ist ebenfalls durch eine 40 cm lange Kolonne ersetzt worden. Zunächst leitet man

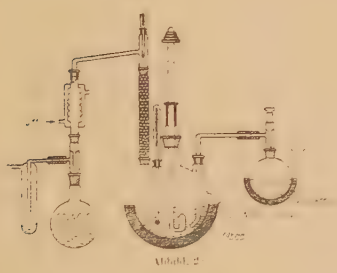
wenig ClCN ein:

$$OC{:}N\text{-}S_2O_5Cl + O(CCl)_2N_2SO_2 \longrightarrow 3\ OC{:}N\text{-}SO_2Cl$$

Bald beginnt $OC{:}N\text{-}SO_2Cl$ bei 100-150° abzudestillieren. Nach 30 min Erhitzen auf 125° (im Sumpf) steigert man die ClCN-Zufuhr und die Badtemperatur langsam, sodaß das nach

$$OC{:}N\text{-}S_2O_5Cl + ClCN \longrightarrow 2\ OC{:}N\text{-}SO_2Cl$$

gebildete $OC{:}N\text{-}SO_2Cl$ bei 100-110° flott überdestilliert.



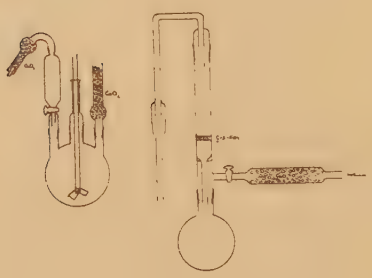
Im Laufe von 2 h führt man dem Gemisch 135 g (110 ml) ClCN gasförmig zu und erhält ein noch überschüssiges ClCN enthaltendes Destillat. Beim Fraktionieren unter Rückgewinnung des ClCN durch Ausfrieren mittels tiefgekühlter Kältefalle gewinnt man 650 g (4.63 Mol) reines $OC{:}N\text{-}SO_2Cl$ (87%, bez. auf eingesetztes SO_3).

$OC{:}N\text{-}SO_2Cl$, N-Carbonyl-sulfamidsäure-chlorid ist eine farblose, erstickend riechende, heftig mit Wasser reagierende Flüssigkeit, die sich auch mit organischen Solventien mischt; Sdp. 107°.

$H_2N\text{-}SO_2Cl$, Sulfaminsäurechlorid

Unter gutem Rühren werden im 500 ml-Dreihalskolben zu 141.2 g (1 Mol) $OC{:}N\text{-}SO_2Cl$ langsam 46.0 g (1 Mol) HCOOH getropft (Abbild 3a). Die heftige Reaktion wird durch Eiswasserkühlung bei 3-5° gehalten. Durch das $CaCl_2$-Rohr entweichen CO, ferner CO_2 und wenig HCl. Im Kolben bleibt ein

halbfestes Gemisch von HOOC-NH-SO_2Cl mit H_2N-SO_2Cl und wenig H_2N-SO_3H, das solange bei Raumtemperatur verwahrt wird, bis keine CO_2-Entwicklung mehr zu beobachten ist. H_2N-SO_2Cl wird mit 100 ml H_2CCl_2 gelöst, der Schliffrührer durch die in Abbild 3b) skizzierte Anordnung ersetzt und dann unter H_2O-Ausschluß von ungelöster H_2N-SO_3H abfiltriert, Beim Abkühlen der H_2CCl_2-Lösung kristallisiert H_2N-SO_2Cl bei -70° in farblosen derben Nadeln. APPEL und BERGER (47) vollziehen die Scheidung des H_2N-SO_2Cl von H_2N-SO_3H mit Benzol. Nach Abtrennen der H_2N-SO_3H, dann des Benzols im Vakuum wurde kristallines H_2N-SO_2Cl, allerdings leicht gelb gefärbt, erhalten.



a b

Abbild 3

Zur Reinigung löst man 50 g H_2N-SO_2Cl in 100 ml H_2CCl_2 bei Siedehitze, filtriert unter Feuchtigkeitsausschluß, kühlt die Lösung auf -70°, nutscht mit G3-Fritte ab und entfernt die letzten Reste H_2CCl_2 im Vakuum über Paraffinschnitzel und P_4O_{10}. Ausbeute: 92-104 g (80-90%) H_2N-SO_2Cl, farblose, H_2O-empfindliche Kristalle vom Smp.41°.-

1412.4 mg Sbst. werden auf 200 ml aufgefüllt, davon verbrauchten je 20 ml Lösung:
24.34, 24.35, 24.35 ml 0.1 n NaOH; ber. 24.46 ml
12.15, 12.16, 12.15 ml 0.1 n $AgNO_3$; ber.12.23 ml
284.2, 282.2 mg $BaSO_4$
12.26, 12.23 ml 0.1 n HCl (Kjeldahl)

H_2NSO_2Cl	Ber. S 27.8	; N 12.1	; Cl 30.7
(115.5)	Gef. 27.6,27.4	; 12.2, 12.1	; 30.5,30.5,30.5.-

N-Carbonyl-sulfaminsäure-fluorid, $OC{:}N\text{-}SO_2F$

Unter Benutzung der allgemeinen Angaben von H.JONAS und D.VOIGT (46) werden 50.2 g (1.2 Mol) trockenes NaF mit 141.2 g (1 Mol) $OC{:}N\text{-}SO_2Cl$ vermischt und 10 h unter Rühren am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Anschließend wird das nach

$$OC{:}N\text{-}SO_2Cl + NaF \longrightarrow OCN\text{-}SO_2F + NaCl$$

gebildete $OC{:}N\text{-}SO_2F$ von NaCl unter Rühren abdestilliert. Beim Fraktionieren des Destillats erhält man 63 g reines $OC{:}N\text{-}SO_2F$ (50%), als farblose, feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeit vom Sdp. 62°.-

Sulfaminsäure-fluorid, $H_2N\text{-}SO_2F$

Bei 20° werden im 500 ml-Dreihalskolben 63 g (0.5 Mol) $OC{:}N\text{-}SO_2F$, gelöst in 100 ml H_2CCl_2 unter Rühren mit einer Lösung von 23 g (0.5 Mol) HCOOH in 50 ml H_2CCl_2 tropfen weise versetzt. Zunächst scheidet sich

$$OC{:}N\text{-}SO_2F + HCOOH \longrightarrow HOOC\text{-}NH\text{-}SO_2F + CO \longrightarrow H_2N\text{-}SO_2F + CO + CO_2$$

festes $HOOC\text{-}NH\text{-}SO_2F$ ab, das beim Erwärmen auf 20° CO_2 abspaltet und in $H_2N\text{-}SO_2F$ übergeht; es wird durch fraktionierte Destillation rein erhalten. Ausbeute: 40 g (81%) $H_2N\text{-}SO_2F$, farblose, schwere, ölige Flüssigkeit, die mit Wasser erst beim Erwärmen auf 80° schlagartig hydrolysiert wird; Smp. 8°; Sdp. 88° bei 12 Torr.

Analysenverfahren

Durchführung der sauren Hydrolyse- $BaSO_4$-Fällung

Die bei 20° auszuführende "Kältehydrolyse" mit 2 n HCl erfolgt im 100 bzw. 200 ml Meßkolben, der im Wasserbad bei 20° ± 0.2° während 48 h gehalten wird. Die Temperatur wird durch ein Kontakt-Thermometer konstant gehalten. Hernach verdünnt man auf das Doppelte und fällt $BaSO_4$ kalt unter gutem Rühren innerhalb von 15-20 min mit 0.1 m $BaCl_2$, wobei 1/3 des $BaCl_2$ im Überschuß vorhanden sein soll. Nach 3-4 h Stehen wird $BaSO_4$ im A1-Tiegel abgesaugt, gewaschen, getrocknet und gewogen. Die $BaSO_4$-Fällung aus heißer Lösung vorzunehmen, ist nicht möglich; die saure Hydrolyse würde weiter geführt und damit die Ergebnisse verfälscht.

Es wird mit siedender 2n HCl nach 3-5 min Anheizzeit im 100 ml Rundkolben mit Rückflußkühler hydrolysiert. Gleichmäßiges Sieden wird durch eingestellte Siedestäbchen gewährleistet. Nach 110 min Sieden wird das im Kolben befindliche Hydrolysat quantitativ in ein Becherglas überführt, auf das Doppelte verdünnt und wie vorher das Sulfat nach Abkühlen auf 30-40° bestimmt.

Die Hydrolyse von Imido-disulfamid verläuft bei 20° in 2n HCl nach

$$HN(SO_2NH_2)_2 + H_2O \xrightarrow{H^+} O_2S(NH_2)_2 + H_2N\text{-}SO_3H$$

Es bilden sich je Mol Imido-disulfamid 1 Mol Sulfamid und 1 Mol Sulfaminsäure, die in der Kälte gegen 2n HCl beständig sind.

Wird Imido-disulfamid mit 2n HCl zum Sieden erhitzt, dann wird nach LEIDERER (31) in 110 min die bei Raumtemperatur entstandene Sulfaminsäure unter Bildung von 1 Mol

Sulfat gespalten:

$$HN(SO_2NH_2)_2 + 2\ H_2O \xrightarrow{H^+} O_2S(NH_2)_2 + SO_4^{2-} + H^+ + NH_4^+$$

Nach obiger Zeit ist zwar die Hydrolyse von $H_2N\text{-}SO_3H$ noch nicht vollständig, doch erfolgt gleichzeitig geringe Verseifung des nur schwer hydrolysierenden $O_2S(NH_2)_2$. Nach 110 min Sieden in 2n HCl ist $H_2N\text{-}SO_3H$ zu 96%, $O_2S(NH_2)_2$ zu 2.3% verseift (31).

Bei der Trisulfimid-Hydrolyse vollzieht sich mit 2n HCl bei 20° in 48 h quantitativ nach OERTEL (21) und LEIDERER (31):

$$(HNSO_2)_3 + 3\ H_2O \xrightarrow{H^+} O_2S(NH_2)_2 + H_2N\text{-}SO_3H + SO_4H_2$$

H.A. LEHMANN und G. KEMPE (43) bewiesen durch papierchromatographische Untersuchung den obigen Hydrolysenablauf von Trisulfimid. Sie zeigen auch, daß zwischendurch Imido-disulfamid auftritt. Damit wird gleichzeitig die Auffassung von HANTZSCH und STUER (11) bestätigt und die von GOEHRING, HOHENSCHUTZ und EBERT (44) widerlegt.

In der Siedehitze hydrolysiert Trisulfimid im Laufe von 110 min in 2n HCl nach LEIDERER (31) gemäß:

$$(HNSO_2)_3 + 4\ H_2O \xrightarrow{H^+} O_2S(NH_2)_2 + 2\ SO_4^{2-} + 3H^+ + NH_4^+$$

Sulfuryl-disulfamid hydrolysiert in siedender 2n HCl und bei 20° nach PAPENFUHS (35) vorwiegend nach

$$O_2S(HN\text{-}SO_2\text{-}NH_2)_2 + 2\ H_2O \longrightarrow 2\ O_2S(NH_2)_2 + SO_4H_2$$

Jedoch ist wie PAPENFUHS (35) quantitativ, sowie PAPENFUHS und STÜBINGER in vorliegender Arbeit auf papierchromato-

graphischen Weg zeigten, der Zerfall von Sulfuryl-disulfamid nach

$$O_2S(NH\text{-}SO_2\text{-}NH_2)_2 \xrightarrow[2\ H_2O]{H^+,\ 20^\circ} O_2S(NH_2)_2 + 2\ H_2N\text{-}SO_3H$$

$$\xrightarrow[2\ H_2O]{H^+,\ 110^\circ} O_2S(NH_2)_2 + 2\ SO_4^{2-} + 2H^+ + 2NH_4^+$$

nicht zu vernachlässigen. Etwa 15 % vom Sulfuryl-disulfamid hydrolysieren auf diese Weise.

$$233.4\ mg\ BaSO_4 \triangleq 288.3\ mg\ O_2S[(NH_4)N\text{-}SO_2\text{-}NH_2]_2$$

Analyse von Trisulfimid-Imidodisulfamid-Gemischen

Auf Grund ihres verschiedenen Verhaltens gegen kalte und heiße 2n HCl lassen sich reine Trisulfimid- und Imido-disulfamid-salze auch im Gemisch bestimmen.

a) Aus dem bei Raumtemperatur erhaltenen Sulfatwert (T) läßt sich Trisulfimid berechnen:

$$233.4\ mg\ BaSO_4 \triangleq 288.3\ mg\ (NH_3,HNSO_2)_3\ .-$$

b) Imido-disulfamid erhält man aus der Differenz (S - 2T) zwischen dem durch heiße Hydrolyse gewonnen Sulfat (S) und dem doppelten Trisulfimid-Sulfat (2T) :

$$233.4\ mg\ BaSO_4 \triangleq 192.2\ mg\ NH_4N(SO_2NH_2)_2.-$$

c) Außerdem läßt sich Trisulfimid in Gegenwart von Imido-disulfamid nach einem von U. KAUFMANN (33) angegebenen Verfahren mit überschüssiger, gesättigter, schwach ammoniakalischer Lösung von $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ gravimetrisch bestimmen:

$$413\ mg\ [Co(NH_3)_6](NSO_2)_3,H_2O \triangleq 288.3\ mg\ (NH_3,HNSO_2)_3\ .$$

Beleganalysen für die Hydrolyse von Imido-disulfamid und Trisulfimid, ihre Bestimmung in solchen Salzgemischen, sind in der Diplom-Arbeit von A. STÜBINGER (55), für die Hydrolyse von Sulfuryl-disulfamid in Diplom-und Doktorarbeit von Th. PAPENFUHS (35), für die Trisulfimid-Bestimmung als $[Co(NH_3)_6](NSO_2)_3,H_2O$ in der Diplomarbeit von U. KAUFMANN zu finden.

Sulfat wurde nach Zerstörung der S-N-Verbindungen mit NO_2H und mehrmaliges Abrauchen mit konz. HCl in großer Verdünnung nach HAHN (66) als $BaSO_4$ gefällt.

Die N-Bestimmung wurde nach Aufschluß mit konz. SO_4H_2 und Selen-reaktionsgemisch nach WIENINGER (54) (500 Teile Na_2SO_4, 8 Teile $CuSO_4$ und 8 Teile Selen) durchgeführt.

NH_4^+ wurde nach JANDER - FRESENIUS (49) durch die Formoltitration bestimmt.

Der Ag-Gehalt wurde mit 0.1 n NH_4SCN und Fe^{3+} als Indikator in saurer Lösung titriert.

Chlorid wurde mit 0.1 n $AgNO_3$ aus saurer Lösung nach VOLHARD oder aus neutraler Lösung nach MOHR titriert.

Der Kristallwasser-gehalt wurde durch den Gewichtsverlust der 24-48 h in der Trockenpistole (100°/0.1 Torr) über P_4O_{10} aufbewahrten Substanz ermittelt.

Co^{2+} wurde nach Abrauchen mit konz. SO_4H_2 als Anthranilat (67) gefällt und ausgewogen.

Zur Na- oder K-Bestimmung wurde die Einwaage mit konz. SO_4H_2 im Pt-Tiegel abgeraucht und als Sulfat ausgewogen.

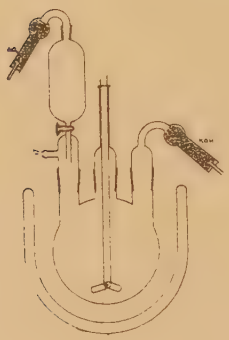
Kalium wurde schärfer durch Fällung mit "Kalignost" als $K[B(C_6H_5)_4]$ erfaßt. Dazu wird die K^+-haltige, wäßrige Lösung mit Essigsäure eben lackmussauer gemacht, auf 70° erhitzt und mit dem 1.5-2-fachen Überschuß einer 3 proz., filtrierten, wäßrigen Lösung von $Na[B(C_6H_5)_4]$ langsam gefällt. Nach Abkühlen wird filtriert, gut mit Essigsäurehaltigem Wasser gewaschen und 30 min bei 120° getrocknet.

$$K : K[B(C_6H_5)_4] = 0.1091$$

Umsetzung von $H_2N\text{-}SO_2Cl$, $H_2N\text{-}SO_2F$, O_2SCl_2 mit flüssigem NH_3

NH_3 wird einer Stahlflasche entnommen, über geschmolzenem Ätzkali getrocknet und mittels dem skizzierten Gerät bei -70° in 30-50 ml vorgelegtem Solvens kondensiert. Feuchtigkeit ist auszuschalten.

In das NH_3-Solvens-Gemisch wird das im gleichen Solvens gelöste Säurehalogenid unter gutem Rühren bei -75° in 3-5 h langsam eingetropft. Die Eintropfzeit richtet sich nach Menge und Verdünnung des Säurehalogenids. Die sofort erfolgende Reaktion ist an Zischen und NH_4Cl-Nebeln erkennbar. Sie werden samt NH_3-Dämpfen, um Verstopfung der Tropftrichtermündung zu verhüten, durch seitlich zuströmenden, trockenen N_2 zurückgedrängt. Die Umsetzung verläuft bei Zugabe von O_2SCl_2 am heftigsten, schwächer mit $H_2N\text{-}SO_2Cl$, beim $H_2N\text{-}SO_2F$ kaum merkbar. Ist sämtliches Säurehalogenid zugegeben, rührt man noch 10 min, entfernt dann die Kühlung und läßt das überschüssige NH_3 über Nacht bei Raumtemperatur verdunsten. Im Wasserstrahlvakuum wird das Solvens entfernt, das feste, pulverisierte Reaktionsgut im Ölpumpenvakuum zunächst über Konz. SO_4H_2, dann P_4O_{10} getrocknet und gewogen.



Abbild 4

Es wird dann durch 8 h-Extraktion mit Methylacetat im Soxhlet vom Sulfamid befreit. Der sonst nur schwer trocknende, sulfamidfreie Rückstand wird zur Entfernung des Esters mit H_2CCl_2 nachgewaschen, abgesaugt und wie vorher getrocknet und gewogen.

Einengen und Abkühlen der konz. Sulfamid-lösung liefert farblose Sulfamid-kristalle, die auf einer Fritte gesammelt, mit Äther gewaschen und im Vakuum über Ätznatron getrocknet werden.

Sulfamid-ausbeute, Menge und Konzentration des eingesetzten Säurechlorids, angewandtes Lösungsmittel, Temperatur des Kältebades, Menge des Reaktionsgutes, sowie des sulfamidfreien Rückstandes sind in Tabelle 1), Seite 40 zusammengestellt.

Sulfamid bildet farblose Kristalle, schmilzt bei 92°, löst sich sehr gut in Wasser, flüssigem NH_3, Estern und Alkoholen, jedoch nicht in Äther, Benzol, Chlor-kohlenwasserstoffen. Die wäßrige Lösung reagiert wie Harnstoff neutral. Sulfamid ist mit einem Gemisch aus 12 g 30 proz. CH_2O und 3 g 70 proz. $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$ unter Bildung von schwerlöslichem Homo-pentamethylen-tetramin-sulfon in wäßriger Lösung nachweisbar (PAQUIN,57). Sulfaminsäure, Imido-disulfamid und Trisulfimid stören den Nachweis nicht. Auch auf papierchromatographischem Weg läßt sich Sulfamid ohne Schwierigkeit neben anderen S-N-haltigen Verbindungen nachweisen.

Analyse des Reaktionsgutes aus H_2N-SO_2Cl und NH_3

Zunächst wird das Reaktionsgut durch Extraktion mit Methylazetat vom Sulfamid befreit. Im Rückstand befinden sich, wie aus den nachfolgenden Chromatogrammen (Ch), Seite 61, ersichtlich ist, jedoch nicht nur Trisulfimid- und Imido-disulfamid-Ammonium, wie in früheren Arbeiten (30,21,56,55) angenommen worden war, sondern daneben auch in geringen Mengen das von PAPENFUHS (35) erstmals dargestellte Sulfuryl-disulfamid-Ammonium, sowie ein höherse Homologes, das im folgenden Triimido-disulfamid-Ammonium genannt sei. Neben ringförmigen Trisulfimid-NH_4 liegt im Reaktionsgut die homologe Reihe von kettenförmigen Schwefel(VI)-Stickstoffverbindungen der allgemeinen Formel $(O_2SN_2H_4)_n$ vor, wobei

		Mol.-Gew. der NH_4-salze
n = 1	Sulfamid	96.1
n = 2	NH_4-Imido-disulfamid	192.2
n = 3	NH_4-Diimido-disulfamid (KEMPE)	288.3
	NH_4-Sulfuryl-disulfamid(MEUWSEN u.PAPENFUHS)	
n = 4	NH_4-Triimido-disulfamid	384.4
	NH_4-Trisulfimid ist isomer dem $O_2S[(NH_4)NSO_2NH_2]_2$	

Im sulfamidfreien Rückstand läßt sich daher der Gehalt an Trisulfimid- und Imido-disulfamid-NH_4 nicht mehr mit dem früher angewandtem Hydrolysenverfahren feststellen. Verbindet man hingegen Hydrolysenverfahren mit der gravimetrischen Trisulfimid-Bestimmung als $[Co(NH_3)_6](NSO_2)_3,H_2O$, so kommt man zu besseren Ergebnissen. $(NH_3,HNSO_2)_3$ und $O_2S[NH_3,HNSO_2NH_2]_2$ sind isomere Verbindungen und liefern mit kalter 2n HCl je ein Mol Sulfat und bilden so den TD-Wert, aus dem man die Summe des $(NH_3,HNSO_2)_3$ und $O_2S[NH_3,HNSO_2NH_2]_2$ berechnet. Trisulfimid bestimmt man gravimetrisch als $[Co(NH_3)_6](NSO_2)_3,H_2O$ Die Differenz zwischen der $[O_2SN_2H_4]_3$-Summe und dem gravimetrischen Trisulfimid-Gehalt ergibt den Sulfuryl-disulfamid-Gehalt. Aus dem gravimetrischen Trisulfimid-Wert erhält man außerdem den Sulfatanteil des Trisulfimids (T) und den des Sulfuryl-disulfamids (D) an TD.
Den Imido-disulfamid-Gehalt berechnet man aus

$$S - (2T + D) \quad .$$

Zur Durchführung der Analysen werden jeweils 2-3 g sulfamidfreier Substanz in kalter 2n HCl und damit auf 100 (200) ml aufgefüllt. Davon werden 20 (40 bzw. 80) ml zur Hydrolyse in der Siedehitze und 60 (40, 80 bzw. 120) ml zur Verseifung bei 20° verwandt. Zur gravimetrischen Trisulfimid-Bestimmung werden je 5.00 g Rückstand in 50 ml Wasser gelöst, ammoniakalisch gemacht, mit 25-30 ml gesättigter $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ in einem Guß gefällt, nach 1-2 h Stehen mittels G3-Fritte filtriert, der Niederschlag mit heißem Wasser gewaschen und bei 80° zur Gewichtskonstanz getrocknet.

In den folgenden Tabellen sind zusammengehörende Werte nebeneinander angeführt. Die %-Werte für Sulfamid, Trisulfimid-, Sulfuryl- und Imido-disulfamid-Ammonium geben an, wieviel % des als Sulfamidsäurechlorid, Sulfurylchlorid oder Sulfamidsäurefluorid eingesetzten Schwefels in die betreffende Verbindung überführt worden sind. Die angeführten g-Mengen dieser Verbindungen sind nach den durchgeführten Analysen als Ammonsalze im sulfamidfreien Rückstand enthalten. Der besseren Übersicht wegen werden für diese Verbindungen in den Tabellen die bei der chromatographischen Untersuchung angeführten Abkürzungen verwendet. Als Beispiel sei die erste Zeile der Umsetzung 1 vorgerechnet:

2993 mg Sulfamid-freier Rückstand werden in 200 ml 2 n HCl gelöst. 40 ml der Lösung werden heiß, 120 ml kalt verseift; Diese liefern 421.9 mg S-Sulfat und 127.0 mg TD-Sulfat, für die Einwage ergeben sich 211.7 mg TD-Sulfat und 2110 mg S-Sulfat.

SDSA + TIS [mg] $= \frac{288.3}{233.4} \cdot 211.7 = 261.5$ mg in 2993 mg E.

$= \frac{261.5}{2993} \cdot 35.0 = 3.06$ g in 35.0 g Rckst.

TIS : $= \frac{288.3}{413} \; 228.4 = 159.4$ mg in 5.00 g Einwaage.

$= \frac{159.4}{5000} \; 35.0 = 1.12$ g in 35.0 g Rückstand.

SDSA : = (SDSA+TIS) - TIS = 3.06 - 1.12 = 1.94 g in 35.0 g Rückstand.

T-Berechnung $T = \frac{233.4}{288.3} \; \frac{2993}{5000} \; 159.4 = 77.2$ mg in 2993 mg Einwaage.

D-Berechnung D = TD -T = 211.7 - 77.2 = 134.5 [mg $BaSO_4$]

ISA $= [S-(2T+D)] \; \frac{192.2}{233.4} = 1821 \; \frac{192.2}{233.4} = 1500$ mg in 2993 mg E.

$= \frac{1500}{2993} \; 35.0 = 17.5$ g in 35.0 g Rückstand.

Die %-Zahlen wurden wie üblich berechnet.

Umsetzungen von H_2N-SO_2Cl mit flüssigem NH_3

Tabelle 1

H_2N-SO_2Cl		Verdünnung	Reaktionsgut Ber.	Reaktionsgut Gef.	Sulfamid		Sulfamidfreier Rückstand
	Mol	g/ml	g		g	%	g
1)	0.260	1:8	38.9	39.0	4.8	19.2	35.0
2)	0.277	1:12	41.4	41.8	5.3	19.9	37.5
3)	0.286	1:10	42.8	43.0	5.8	21.1	37.5
4)	0.408	1:10	61.0	60.5	7.8	19.9	52.4
5)	0.367	1:10	54.9	55.9	6.8	19.3	49.4
6)	0.340	1:10	50.8	50.3	6.5	19.9	43.7
7)	0.206	1:10	30.8	30.6	4.0	20.2	26.1
8)	0.333	1:3,6	49.8	50.3	6.5	20.3	43.0
9)	0.199	1:4	29.8	29.2	3.7	19.3	25.2
10)	0.208	1:4	31.1	30.6	3.9	19.5	26.5
11)	0.247	1:4	36.9	36.4	4.6	19.4	31.8
12)	0.485	1:4	72.5	70.5	8.4	18.0	60.0
13)	0.736	1:6	110.0	108.0	14.0	19.8	94.0
14)	0.227	1:10	33.9	33.5	3.7	16.9	28.6
15)	0.268	1:6,5	40.1	38.9	8.6	33.4	30.5
16)	0.277	1:9	41.4	41.6	9.1	34.2	32.5
17)	0.277	1:12	41.4	42.0	9.8	36.8	33.0
18)	0.281	1:10	42.0	41.8	9.8	36.3	31.7
19)	0.217	1:12	32.4	32.5	8.0	38.3	24.0
20)	0.221	1:12	33.0	33.2	8.2	38.6	24.8
21)	0.215	1:12	32.1	32.1	8.5	41.1	23.6
22)	0.220	1:12	32.9	32.0	9.1	43.0	22.6
23)	0.343	1:10	51.3	50.6	16.0	48.5	34.2
24)	0.348	1:10	52.0	51.7	16.4	49.0	34.7
25)	0.217	1:12	32.4	32.4	11.4	54.6	21.0
26)	0.217	1:12	32.4	32.5	11.5	55.1	20.8

Methylenchlorid: 1) – 14)
Acetonitril: 15) – 21)
Äther: 22) – 26)

Versuch 15) wurde bei -55°, die Umsetzungen 1), 8) und 16) bei -70°, alle übrigen bei -75° durchgeführt.

Tabelle 2a

	Einwaage		S	TD		TD	S
	mg	ml	mg $BaSO_4$		ml	mg $BaSO_4$	
1)	2993	200/40	421.9	127.0	/120	211.7	2110
	2765	100/20	391.5	121.0	/60	201.7	1958
2)	2369	100/20	337.1	81.9	/60	136.5	1686
	2860	100/20	410.0	106.6	/60	177.7	2050
3)	2635	100/20	366.4	95.6	/60	159.3	1832
	2963	100/20	422.4	103.7	/60	172.8	2112
4)	2190	100/20	316.2	139.6	/60	232.7	1581
	2190	100/20	316.7	137.6	/60	229.3	1584
5)	2127	100/20	298.2	149.3	/60	248.8	1491
	2166	100/20	303.3	153.4	/60	255.7	1517
6)	2836	100/20	404.1	108.9	/60	181.5	2021
	2171	100/20	306.4	82.5	/60	137.5	1532
7)	2278	100/20	314.2	75.1	/60	125.2	1571
	2248	100/20	309.5	74.4	/60	124.0	1548
8)	7193	200/80	2151.0	226.8	/80	567.0	5378
	4882	200/80	1481.0	155.1	/80	387.8	3703
9)	2486	100/20	356.6	127.4	/60	212.3	1783
	2893	100/20	417.4	148.5	/60	247.5	2087
10)	2587	100/20	383.8	142.7	/60	237.8	1919
	2763	100/20	407.6	149.7	/60	249.5	2038
11)	2423	100/20	351.7	158.8	/60	264.7	1759
	2833	100/20	407.6	178.0	/60	296.7	2038
12)	2803	100/20	406.6	198.3	/60	330.5	2033
	2839	100/20	415.6	200.2	/60	333.7	2078
13)	3184	200/40	442.9	132.0	/120	220.0	2215
	2781	100/20	396.6	115.7	/60	192.8	1983
14)	2150	100/20	306.9	128.5	/60	214.2	1535
	2735	100/20	388.2	159.7	/60	266.2	1941

Tabelle 2b

	Einwaage mg	ml	S mg $BaSO_4$	TD	ml	TD mg	S $BaSO_4$
15)	2645	100/20	357.0	148.3	/60	247.2	1785
	2813	100/20	388.6	157.4	/60	262.3	1943
16)	2967	100/20	408.0	66.5	/60	110.8	2040
	2888	100/20	395.0	62.8	/60	104.7	1975
17)	2451	100/20	338.4	1.3	/60	2.2	1692
	2527	100/20	350.8	2.5	/60	4.2	1754
18)	1813	100/20	246.3	54.0	/40	135.0	1232
	1830	100/20	247.3	52.5	/40	131.3	1237
19)	1834	100/20	258.6	80.7	/40	201.8	1293
	1831	100/20	254.6	88.9	/40	222.3	1273
20)	1833	100/20	273.8	128.3	/40	320.8	1369
	1832	100/20	270.6	131.2	/40	328.0	1353
21)	2875	100/20	424.3	81.0	/20	405.0	2122
	1633	100/20	230.0	93.4	/40	233.5	1150
22)	2094	100/20	245.1	159.8	/60	266.3	1226
	2302	100/20	273.5	174.9	/60	291.5	1368
23)	2341	100/20	285.2	181.8	/60	303.0	1426
	2690	100/20	327.6	208.1	/60	346.8	1638
24)	2761	100/20	332.8	181.4	/60	302.3	1664
	2262	100/20	272.5	149.2	/60	248.7	1363
25)	1835	100/20	213.7	82.4	/60	137.3	1069
	1824	100/20	212.9	82.1	/60	136.8	1065
26)	1812	100/20	206.6	75.8	/60	126.3	1033
	1833	100/20	214.0	76.6	/60	127.7	1070

Tabelle 3a

5.00 g Sbst.:

	SDSA + TIS		Luteo-, NH_4-TIS		TIS		SDSA	
	mg	g	mg		g	%	g	%
1)	261.5	3.06	228.4	159.4	1.12	4.5	1.94	7.8
	249.1	3.15					2.03	8.1
2)	168.6	2.67	250.0	174.5	1.31	4.9	1.36	5.1
	219.5	2.88					1.57	5.9
3)	196.7	2.80	109.7	76.6	0.57	2.1	2.23	8.1
	213.4	2.70					2.13	7.7
4)	287.4	6.88	316.5	220.9	2.32	5.9	4.56	11.6
	283.2	6.78					4.46	11.4
5)	307.3	7.14	266.7	186.2	1.84	5.2	5.30	15.0
	315.8	7.20					5.36	15.2
6)	224.2	3.45	261.8	182.7	1.60	4.9	1.85	5.7
	169.8	3.42					1.82	5.6
7)	154.6	1.77	208.5	145.5	0.76	3.8	1.01	5.1
	153.1	1.78					1.02	5.1
8)	700.2	4.19	312.2	217.9	1.87	5.8	2.32	7.2
	478.9	4.22					2.35	7.3
9)	262.2	2.66	67.8	47.3	0.24	1.3	2.42	12.6
	305.7	2.66					2.42	12.6
10)	293.7	3.01	99.0	69.1	0.37	1.8	2.64	13.2
	308.1	2.95					2.58	12.9
11)	326.9	4.29	219.4	153.1	0.97	4.1	3.32	14.0
	366.4	4.11					3.14	13.2
12)	408.2	8.74	391.0	272.9	3.27	7.0	5.47	11.7
	412.1	8.71					5.44	11.6
13)	271.7	8.02	309.2	215.8	4.05	5.7	3.97	5.6
	238.1	8.05					4.00	5.7
14)	264,5	3.52	219.0	152.9	0.87	4.0	2.65	12.1
	328.8	3.43					2.56	11.7

Tabelle 3b

5.00 g Sbst.:

	SDSA + TIS		Luteo-,NH_4-TIS		TIS		SDSA	
	mg	g	mg		g	%	g	%
15)	305.3	3.52	24.7	17.2	0.10	0.4	3.42	13.3
	323.9	3.51					3.41	13.2
16)	136.8	1.50	28.0	19.5	0.13	0.5	1.37	5.1
	129.3	1.46					1.33	5.0
17)	2.7	0.04	22.9	16.0	0.11	0.4	-	-
	5.2	0.07					-	-
18)	166.7	2.91	16.1	11.2	0.07	0.3	2.86	10.6
	162.2	2.81					2.74	10.1
19)	249.2	3.26	4.7	3.3	0.01	0.1	3.25	15.6
	274.5	3.60					3.59	17.2
20)	396.2	5.36	141.0	98.4	0.49	2.3	4.87	22.9
	405.1	5.48					4.99	23.5
21)	500.2	4.11	143.5	100.2	0.47	2.3	3.64	17.6
	288.4	4.17					3.70	17.9
22)	328.9	3.55	358.5	250.2	1.13	5.3	2.42	11.4
	360.0	3.53					2.40	11.3
23)	374.2	5.47	124.0	86.6	0.59	1.8	4.88	14.8
	428.3	5.44					4.85	14.7
24)	373.3	4.69	30.8	21.5	0.15	0.4	4.54	13.6
	307.1	4.71					4.56	13.6
25)	169.6	1.94	33.2	23.2	0.10	0.5	1.84	8.8
	168.9	1.94					1.84	8.8
26)	156.0	1.79	36.1	25.2	0.10	0.5	1.69	8.1
	157.7	1.79					1.69	8.1

Tabelle 4a

	T	D	S - (2T + D)	ISA		
	mg $BaSO_4$			mg	g	%
1)	77.2	134.5	1821	1500	17.5	70.0
	77.4	130.3	1685	1387	17.6	70.4
2)	66.9	69.6	1483	1221	19.3	72.5
	80.6	97.1	1792	1476	19.4	72.8
3)	32.7	126.6	1640	1350	19.2	69.8
	36.7	136.1	1903	1569	19.9	70.3
4)	78.3	154.4	1270	1046	25.0	63.7
	78.3	151.0	1276	1051	25.1	64.0
5)	64.1	184.7	1178	970	22.5	63.8
	65.3	190.4	1196	985	22.5	63.8
6)	83.9	97.6	1756	1446	22.3	68.2
	64.2	73.3	1330	1095	22.0	67.3
7)	53.7	71.5	1392	1146	13.1	66.1
	53.0	71.0	1371	1129	13.1	66.1
8)	253.8	313.2	4557	3752	22.4	70.0
	172.2	215.6	3143	2588	22.8	71.2
9)	19.0	193.3	1552	1278	13.0	67.9
	22.2	225.3	1817	1496	13.0	67.9
10)	28.9	208.9	1652	1360	13.9	69.5
	30.9	218.6	1758	1448	13.9	69.5
11)	60.1	204.6	1434	1181	15.5	65.2
	70.2	226.5	1671	1376	15.4	64.8
12)	123.8	206.7	1579	1300	27.8	59.6
	125.4	208.3	1619	1333	28.2	60.5
13)	111.2	108.8	1884	1551	45.8	64.7
	97.2	95.6	1693	1394	47.1	66.6
14)	53.2	161.0	1268	1044	13.9	63.7
	67.7	198.5	1607	1323	13.8	63.2

Tabelle 4b

	T	D	S- (2T+D)	ISA		
	mg $BaSO_4$			mg	g	%
15)	7.4	239.8	1530	1260	14.5	56.3
	7.8	254.5	1673	1378	14.9	57.8
16)	9.4	101.4	1920	1581	17.3	64.9
	9.1	95.6	1861	1532	17.2	64.6
17)	-	-	1688	1390	18.7	70.2
	-	-	1746	1438	18.8	70.6
18)	3.3	131.7	1094	901	15.8	58.5
	3.3	128.0	1102	906	15.7	58.1
19)	1.0	200.8	1090	898	11.8	56.6
	1.0	221.3	1050	865	11.3	54.2
20)	29.2	291.6	1019	839	11.4	53.6
	29.2	298.8	996	820	11.1	52.2
21)	46.6	358.4	1670	1375	11.3	54.7
	26.5	207.0	890	733	10.6	51.3
22)	84.8	181.5	875	721	7.8	36.9
	93.2	198.3	983	809	7.9	37.3
23)	32.8	270.2	1090	898	13.1	39.7
	37.7	309.1	1254	1033	13.1	39.7
24)	9.6	292.7	1352	1113	14.0	41.8
	7.8	240.9	1107	912	14.0	41.8
25)	6.9	130.4	925	762	8.7	41.7
	6.9	129.9	921	758	8.7	41.7
26)	7.4	118.9	899	740	8.5	40.7
	7.5	120.2	935	770	8.7	41.7

Tabelle 5

	SA %	TIS %	SDSA %	ISA %	Summe %
			Methylenchlorid		
1)	19.2	4.5	8.0	70.2	101.9
2)	19.9	4.9	5.5	72.7	103.0
3)	21.1	2.1	7.9	71.1	102.2
4)	19.9	5.9	11.5	63.9	101.2
5)	19.3	5.2	15.1	63.8	103.4
6)	19.9	4.9	5.7	67.8	98.3
7)	20.2	3.8	5.1	66.1	95.2
8)	20.3	5.8	7.3	70.6	104.0
9)	19.3	1.3	12.6	67.9	101.1
10)	19.5	1.8	13.1	69.5	103.9
11)	19.4	4.1	13.6	65.0	102.1
12)	18.0	7.0	11.7	60.1	96.8
13)	19.8	5.7	5.7	65.7	96.9
14)	16.9	4.0	11.9	63.5	96.3
			Acetonitril		
15)	33.5	0.4	13.3	57.1	104.3
16)	34.2	0.5	5.1	64.8	104.6
17)	36,8	0.4	-	70.4	107.6
18)	36.3	0.3	10.4	58.3	105.3
19)	38.3	0.1	16.4	55.4	110.2
20)	38.6	2.3	23.2	52.9	117.0
21)	41.1	2.3	17.8	53.0	114.2
			Äther		
22)	43.0	5.3	11.4	37.1	96.8
23)	48.5	1.8	14.8	39.7	104.8
24)	49.0	0.4	13.6	41.8	104.8
25)	54.6	0.5	8.8	41.7	105.6
26)	55.1	0.5	8.1	41.2	104.9

Diskussion der Analysenergebnisse

Die Zusammenstellung in Tabelle 1) und 5) zeigt, daß bei allen angewandten Lösungsmitteln fast die berechnete Menge Reaktionsgut erhalten wird. Die Sulfamid-Ausbeute ist in jedem Solvens praktisch konstant, also unabhängig von der Verdünnung und bewegt sich in

H_2CCl_2 von 19-21 %,
H_3C-CN " 34-41 %,
Äther " 43-55 %.

Es überrascht, daß in dem mit flüssigem NH_3 kaum mischbaren Äther die höchste Sulfamid-Ausbeute erzielt wird, was mit der verminderten Heftigkeit der Umsetzung zusammenhängen kann. Durch das verbesserte Analysenverfahren werden die Trisulfimid-Werte verhältnismäßig konstant und sinken auf ein Drittel oder mehr der nach der Hydrolysenmethode berechneten Ausbeuten. Es wurden $(NH_3,HNSO_2)_3$ erzielt in

H_2CCl_2 von 1.0-7.0 %,
H_3C-CN " 0.1-2.3 %,
Äther " 0.5-5.4 %.

In H_2CCl_2 ist die Ringbildung im Vergleich mit den anderen Solventien insofern begünstigt, als durch die Mischbarkeit des H_2CCl_2 mit flüssigem NH_3 die Heftigkeit der Reaktion nicht so gehemmt wird, sodaß es zur HCl-Abspaltung und Trimerisation des gebildeten $HNSO_2$ kommt. Die Sulfuryl-disulfamid-Werte schwanken in

H_2CCl_2 von 5-15 %,
H_3C-CN " 5-18 %,
Äther " 8-15 % und erreichen in einem Fall in H_3C-CN 23 %. Im polar gebauten H_3C-CN ist die Kettenbildung begünstigt. Der restliche Schwefel vom H_2N-SO_2Cl geht in die Berechnung als $NH_3,HN(SO_2NH_2)_2$ ein, dessen Mengen sich in

H_2CCl_2 von 64-71 %,
H_3C-CN " 53-70 %,
Äther " 37-42 % bewegen.

Das Verhältnis der %-Mittelwerte zwischen Imido-disulfamid und Sulfuryl-disulfamid liegt in

H_2CCl_2 bei 7 : 1,
H_3C-CN " 4.8 : 1,
Äther " 3.6 : 1.

Demnach wird in Äther, besonders H_3C-CN die Bildung längerer Ketten bevorzugt. Das ist wohl auf Entstehung von noch unbekanntem 9-gliedrigen Triimido-disulfamid zurückzuführen. Es wurde, wie später angeführt, chromatographisch nachgewiesen. Dafür sprechen auch die allgemein 100 übersteigenden %-Summen. Der Summen-Durchschnitt beträgt in Solvens H_2CCl_2 100.6, Äther 103.7, H_3C-CN 109.0 .- Diese Zahlen lassen sich kaum mit der mehr oder minder großen Genauigkeit der Analysenverfahren allein verstehen. Wahrscheinlich sind im Reaktionsgut noch mehr Verbindungen vorhanden, vor allem noch unbekanntes Triimido-disulfamid, das auch chromatographisch nachgewiesen wurde und dessen Hydrolyse in 2n HCl nach 2 Richtungen erfolgen könnte:

a) $H_2N-SO_2-NH-SO_2-NH-SO_2-NH-SO_2-NH_2 \xrightarrow{H^+OH\ \ H^+OH\ \ H^+OH;\ \text{Kälte}} O_2S(NH_2)_2 + 3\ H_2N-SO_3H$

$\xrightarrow[+3\ H_2O]{\text{Hitze}} O_2S(NH_2)_2 + 3\ SO_4^{2-} + 3\ NH_4^+ + 3\ H^+$

b) $H_2N-SO_2-NH-SO_2-NH-SO_2-NH-SO_2-NH_2 \xrightarrow[H^+OH\ \ HO^+H\ \ HO^+H]{\text{Kälte}} 2\ O_2S(NH_2)_2 + H_2N-SO_3H + H_2SO_4$

$\xrightarrow[+\ H_2O]{\text{Hitze}} 2\ O_2S(NH_2)_2 + 2\ SO_4^{2-} + 2\ NH_4^+ + 2\ H^+$

Es spricht gegen Zerfall b): Triimido-disulfamid ginge in den Trisulfimid- bzw. Sulfuryl-disulfamid-Wert ein; in der Kälte entstünde ein Mol Sulfat und durch das höhere Molekulargewicht (388.4) wären Summenwerte unter 100 % zu erwarten. Die heiße Hydrolyse würde dem Imido-disulfamid

(Sulfamid:Sulfat = 1:1) entsprechende Ergebnisse liefern; damit dürfte die Summe nicht über 100 % steigen. Es zeugt für Zerfall a): Triimido-disulfamid geht hier zwar nicht in den Kältewert ein, wohl aber in den Imido-disulfamid-Wert. Da außerdem das Verhältnis Sulfamid:Sulfat = 1:3 ist, erhält man auf Imido-disulfamid bezogen einen um 50 % zu hohen Wert. So lassen sich die 100 übersteigenden %-Summen zwanglos erklären. Als Beispiel sei Umsetzung 17) $-H_2C-CN-$ herangezogen, bei der kalt kaum Sulfat auftrat. Obwohl nach unserer früheren Ansicht weder Trisulfimid, noch Sulfuryl-disulfamid, also nur Imido-disulfamid im Rückstand vorlag, stieg die %-Summe auf 107. Durch anwesendes Triimido-disulfamid-NH_4 im sulfamidfreien Rückstand und seinen Zerfall a) läßt sich die Abweichung gut erklären; sie wird durch den chromatographischen Nachweis des Triimido-disulfamid-NH_4 im Reaktionsgut gestützt.

Umsetzung von H_2N-SO_2F mit flüssigem NH_3

Je 10.0 g H_2N-SO_2F in 100 ml H_3C-CN werden bei -75° innerhalb 2 h in 200 ml flüssiges NH_3 eingetropft. Bei der sehr ruhigen Reaktion entstehen 13.4 und 13.5 (Ber. 13.75) g Reaktionsgut, aus dem durch 10 h Methylacetat-Extraktion 9.4 und 9.5 g Sulfamid (97 und 98 %) erhalten werden. Sulfamidfreier Rückstand 3.7 und 3.5 (Ber. 3.80) g. Hier ist Sulfamid praktisch einziges Reaktionsprodukt.

Papierchromatographischer Nachweis von Schwefel(VI)-Stickstoff-Verbindungen

1) Allgemeines: Es wurde das von LEHMANN und KEMPE (36) entwickelte Verfahren verwandt, wobei nach der eindimensionalen, aufsteigenden Methode gearbeitet und nicht vorbehandeltes Papier Nr. 2043 a von SCHLEICHER & SCHÜLL verwandt. Die Laufzeit der Chromatogramme [Ch] betrug bei 20° etwa 16 h. Zur Trennung und eindeutigen Identifizierung der entstandenen Verbindungen wurden immer Parallelversuche in zwei verschieden zusammengesetzten Fließmitteln [Fl] durchgeführt.

Fließmittel I:			Fließmittel II:		
68.5	Teile	Dioxan	40	Teile	Äthanol
31.4	"	Wasser	30	"	Isopropanol
0.1	"	konz. NH_3/H_2O	29	"	Wasser
			1	"	konz.NH_3/H_2O

Da die Rf-Werte nicht immer reproduzierbar sind, ließ man nebenher stets ein Testgemisch laufen. Zusammensetzung des Testgemisches - in Klammern sind die auf den Chromatogrammen verwandten Abkürzungen angegeben:

Sulfamid	$O_2S(NH_2)_2$	[SA]
Imido-disulfamid	$HN(SO_2NH_2)_2$	[ISA]
Sulfamidsäure	$H_2N\text{-}SO_3H$	[AS]
Sulfuryl-disulfamid	$O_2S(HNSO_2NH_2)_2$	[SDSA]
Schwefelsäure	H_2SO_4	[S]
Trisulfimid	$(HNSO_2)_3$	[TIS]

Daneben treten in den Chromatogrammen auf:

Tetrasulfimid	$(HNSO_2)_4$	[TAS]
Triimido-disulfamid	$H_2N(SO_2NH)_3SO_2NH_2$	[TRI]

Mit Ausnahme von Sulfamid liegen alle Verbindungen als reine NH_4-Salze vor. Sie werden als 0.1 m Lösung (bezogen auf S) mit der Blutmischpipette aufgetragen und zwar 1 bis 10 µl (- 3.2 bis 32 γ S).

Entwicklung der Chromatogramme: Die trockenen Chromatogramme werden 2 h nitrosen Gasen [$NaNO_2$ + konz. HNO_3 bei 0° ( )] ausgesetzt. Anschließend heizt man auf 100°, besprüht mit 1 m $Pb(NO_3)_2$ und trocknet erneut. Der Blei-Überschuß wird durch 1 h Baden des Chromatogramms in in dest. Wasser beseitigt. Nach Trocknen werden die Chromatogramme mit alkalischer Natriumsulfid-Lösung (2 % Na_2S + 2 % NaOH) besprüht, wobei die $PbSO_4$-Flecke als schwarzbraunes PbS auf braungelbem Grund sichtbar werden. Mit Sicherheit lassen sich noch 4 γ S nachweisen. Bei der NO-NO_2-Behandlung wird anwesendes Cl^- als HCl oder Cl_2 beim Erwärmen verflüchtigt. Die NH_3-Derivate der Schwefelsäure werden durch die sich auf dem Papier bildende HNO_2 in Schwefelsäure überführt und so dem Nachweis zugänglich.

Rf- und Pk-Wert: Die durchschnittlichen Rf- und Pk-Werte für Fl I und II sind in nachfolgender Tabelle angeführt. Zwischen Rf- und Pk-Wert besteht Zusammenhang (37):

$$Pk = \frac{\text{Rf der Verbindung} \cdot 100}{\text{Rf der Sulfamidsäure}}$$

	Fließmittel I		Fließmittel II	
	Rf	Pk	Rf	Pk
AS	0.49	100	0.49	100
SA	0.83	171	0.59	120
ISA	0.64	131	0.46	94
SDSA	0.36	74	0.28	57
TIS	0.15	30	0.15	30
S	0.15	30	0.28	57
TAS	0.00	-	0.00	-

Der Pk-Wert erlaubt gegenüber dem Rf-Wert eine genauere Feststellung der Verbindung, weil der Pk-Wert durch Bezugnahme auf das im selben Chromatogramm im Testgemisch [T] mitlaufende Amidosulfat weitgehend unabhängig von den Versuchsbedingungen wird.

R_m-Wert: Nach den Literurangaben (38 ,39 , 40 , 41) bestehen Beziehungen zwischen dem Rf-Wert und der Molekülstruktur. REICHL (41) definiert

$$R_m = \log \left(\frac{Rf}{1 - Rf}\right)$$

KEMPE (37) untersuchte inwieweit sich der R_m-Wert zur Berechnung von Rf- bzw. Pk-Werten in der hier vorliegenden Reihe von Schwefel(VI)-Stickstoff-Verbindungen anwenden läßt. So wurde von ihm anwesendes, ihm noch unbekanntes Sulfuryl-disulfamid im Reaktionsgemisch von O_2SCl_2 oder $S_2O_5Cl_2$ mit NH_3 festgestellt, sowie dessen Rf- , Pk - und R_m-Wert berechnet.

Mit dem von PAPENFUHS (35) erstmals dargestellten Sulfuryl-disulfamid lassen sich die Ergebnisse von KEMPE überprüfen. Wesentliche Unterschiede zu ihm wurden nicht gefunden. Sulfamid, Imido-disulfamid und Sulfuryl-disulfamid unterscheiden sich durch ihre Kettenlänge. Jedes höhere Glied der homologen Reihe hat eine (-NH-SO_2-)-Gruppe mehr als das vorangehende und besitzt einen niedrigeren Rf-Wert. Die Gruppenkonstante $\triangle R_m$ für -NH-SO_2- ergibt sich aus der Differenz der R_m-Werte der aufeinanderfolgenden Glieder (Tabelle 6). Die zahlenmäßigen Abweichungen der Ergebnisse von KEMPE - in Klammern - beruhen vielleicht auf einer geringfügigen Differenz in der Fließmittel-Zusammensetzung oder anderen Versuchsbedingungen.

Tabelle 6)

Verbindung	Rf	R_m	$\triangle R_m$(-NHSO_2)
Sulfamid	0.83 (0.91)	0.69 (+1.02)	-0.44 (-0.47)
Imido-disulfamid	0.64 (0.78)	0.25 (+0.55)	-0.50
Sulfuryldisulfamid	0.36	-0.25	

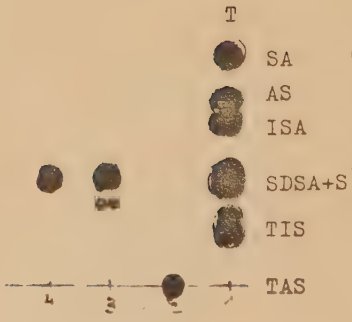
2) Papierchromatographischer Nachweis von Sulfuryl-disulfamid, Tetrasulfimid und Sulfat

Mit Fließmittel I auf Dioxan-Wasser-NH_3-Basis wird Sulfuryl-disulfamid papierchromatographisch von Sulfat getrennt; mit Fließmittel II (Alkohol-Wasser-NH_3-Basis) sind sie nicht trennbar. Tetrasulfimid bleibt in beiden Fließmitteln an der Startlinie stehen. In nebenstehenden Chromatogrammen sind aufgetragen:

Ch 1, Fl I

B 1: Testgemisch(T) 7 µl (≙135 γ S)
2: NH_4-SDSA 5 µl (≙ 16 γ S)
3: $(NH_4)_2SO_4$ (S) 5 µl (≙ 16 γ S)

Fließmittel I trennt also mit Ausnahme von Trisulfimid und Sulfat, die gemeinsam auftreten alle aufgetragenen Verbindungen.



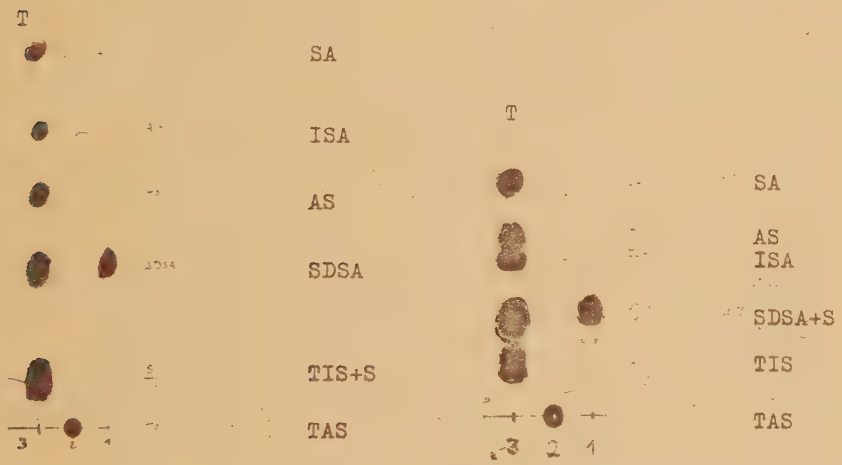
Ch 2, Fl II

B 1: Testgemisch(T) 5 µl (≙96 γ S)
2: TAS 5 µl (≙16 γ S)
3: SDSA 5 µl (")
4: S 5 µl "

Fließmittel II trennt zwar Trisulfimid und Sulfat, dafür erscheinen Sulfat und Sulfuryl-disulfamid in gleicher Höhe im Chromatogramm

In den beiden folgenden Chromatogrammen ist erneut zu erkennen, daß Tetrasulfimid weder in Fl I, noch in Fl II die Startlinie verläßt:

	Ch 3, Fl I	Ch 4, Fl II
B 1:	SDSA 5 µl (≙ 16 γS)	SDSA 5 µl (16 γS)
2:	TAS 5 µl	TAS 5 µl "
3:	T 5 µl (≙ 96 γS)	T 5 µl (96 γS)



Außerdem ist zu entnehmen, daß bei gleichzeitiger Gegenwart von Sulfat, Trisulfimid und Sulfuryl-disulfamid, durch Fl I Sulfuryl-disulfamid, durch Fl II Trisulfimid sicher nachgewiesen werden können. Hingegen ist der Sulfatnachweis selbst durch diesen Parallelversuch unmöglich, da in Fl I Trisulfimid, in Fl II Sulfuryl-disulfamid das Sulfat vortäuscht.

Durch Kombination von Fl I und II ist jedoch Trennung von Sulfuryl-disulfamid, Trisulfimid und Sulfat möglich. Allerdings treten dann Imido-disulfamid und Amido-

sulfat gemeinsam auf, was auch Ch 5 an dem in die Länge gezogenen Fleck erkennen läßt.

Fießmittel III setzt sich zusammen aus:

35 Teile Dioxan
20 " Äthanol
15 " Isopropanol
10 " Wasser
0.5 " konz. NH_3/H_2O

Ch 5, Fl III

B 1: S 3 µl (≙ 9.6 γS)
2: TIS 3 µl (≙ 9.6 γS)
3: SDSA 4 µl (≙12.8 γS)
4: T 3 µl (≙57.6 γS)

Fl III wurde nur in diesem Versuch verwandt. Bei größeren Konzentrationsschwankungen wird es kaum Vorteile bieten, da Sulfuryl-disulfamid, Trisulfimid und Sulfat im Ch zu nahe auftreten.

3) Hydrolysenverlauf von $O_2S(HN-SO_2-NH_2)_2$ in Wasser und 2 n HCl

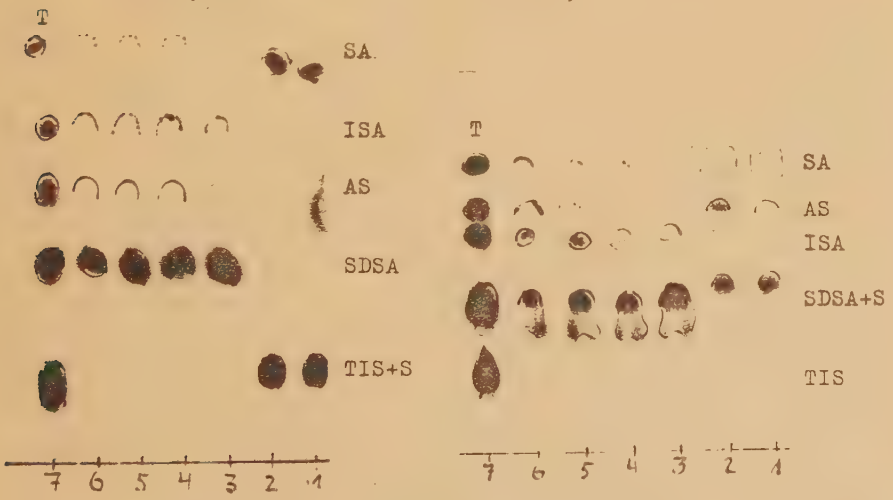
Mit freiem, 96 proz. Sulfuryl-disulfamid wurde in Wasser bzw. 2n HCl eine etwa 0.1 m Lösung bereitet und diese bei 20° stehen gelassen oder zum Sieden erhitzt.

Der Hydrolysenverlauf wurde chromatographisch verfolgt. Zu bestimmten Zeiten wurden abgemessene Proben ent-

nommen und zur Unterbrechung der Spaltung in überschüssiges 2 n NH_3/H_2O gegeben. Nach Beendigung jeder Hydrolysenreihe wurde aus den Proben jeweils ein Chromatogramm mit Fließmittel I und II hergestellt. Auf jeder Bahn sind 8 µl (≙ 25.6 S) aufgetragen.

a) Sulfuryl-disulfamid in kalter wäßriger Lösung:
[Ch 6 u. 7 ; Bahn 3-6]

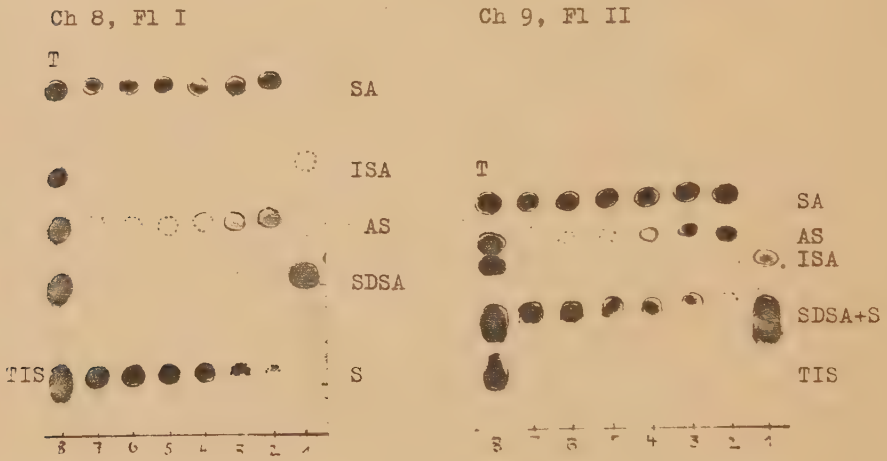
Sulfuryl-disulfamid zerfällt in wäßriger Lösung bei 20° langsam in Sulfamidsäure und Imido-disulfamid, dieses dann weiter in Sulfamid und Sulfamidsäure. Ch 6 und 7 zeigen den langsamen Zerfall auf B 3 nach 20 min, B4 nach 22 h, B 5 nach 30 h, B 6 nach 48 h; B 7 enthält das Testgemisch.



Man kann deutlich die Abnahme von Sulfuryl-disulfamid, Entstehung und Zunahme von Imido-disulfamid, ab B 4 Bildung von Sulfamid und Amidosulfat, also die nun einsetzende Hydrolyse von Imido-disulfamid feststellen. Ch 6 zeigt eindeutig, daßbei der kalten wäßrigen Hydrolyse kein Sulfat auftritt.

b) Sulfuryl-disulfamid in siedend wäßriger Lösung:
[Ch 8 und 9; B 1 - 7]

In der Siedehitze hydrolysiert Sulfuryl-disulfamid in wäßriger Lösung wie in der Kälte, jedoch zerfällt in der Hitze auch die entstandene Sulfamidsäure unter Bildung von Sulfat. Ch 8 und 9 zeigen auf B 1 - 7 die Verseifung nach 1, 30, 60, 90, 120, 180 und 240 min; B 8 : Testgemisch.



Man erkennt zu Beginn des Erhitzens (B 1) gerade noch Imido-disulfamid, ab B 2 nur noch Sulfamid, Sulfamidsäure und Schwefelsäure. Sulfuryl-disulfamid, das auf B 1 kaum zerfallen ist, ist nach 30 min (B 2) nicht mehr nachweisbar. Die Sulfamidsäure zerfällt schließlich vollständig in Sulfat (B 2-7 : Abnahme des AS-Gehaltes, Zunahme des S-Gehaltes). Nach 4 h (B 7) liegen praktisch nur noch Sulfamid und Sulfat vor.

c) Sulfuryl-disulfamid in kalter 2 n HCl:
[Ch 10 u.11; B 1-7; Ch 6 u.7; B 1-2]

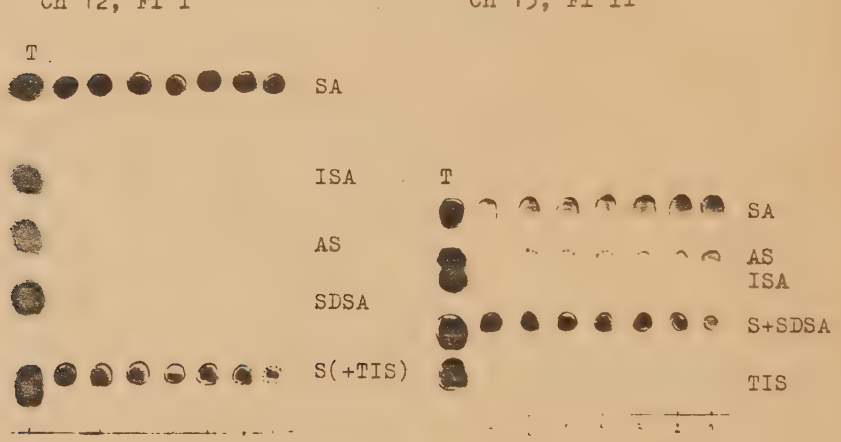
In kalter 2 n HCl zerfällt Sulfuryl-disulfamid nach 2 Richtungen: Der größere Teil spaltet sich in 2 Sulfamid und 1 Sulfat, der Rest wie die freie Säure in Sulfamidsäure und Imido-disulfamid, das dann weiter Sulfamid und Sulfamidsäure liefert. Aus diesem Teil entstehen letztlich also 1 Sulfamid und 2 Sulfamidsäure. Der Hydrolysenstand nach 0, 1, 2, 4, 6, 9, 22 h ist den Ch 10 und 11 (B 1 - 7; B 8: Testgemisch), nach 30 und 48 h den Ch 6 und 7 (B 1-2) zu entnehmen.

Die Sulfamid-zunahme ist gut zu erkennen, ebenso die Bildung und dann erfolgender Zerfall vom Imido-disulfamid (B 1-6) und damit zusammenhängend auch die Entstehung der Sulfamidsäure (ab B 5); in Ch 6 und 7 ist diese allerdings kaum sichtbar. Nach 4 h (ab B 4) ist Sulfat zu erkennen und wird immer stärker. Als Endstoffe liegen (Ch 6 u. 7) Sulfamid, Sulfamidsäure und Schwefelsäure vor.

d) Sulfuryl-disulfamid in siedender 2 n HCl

[Ch 12 und 13; B 1 - 7]

In heißer 2 n HCl hydrolysiert Sulfuryl-disulfamid sehr rasch. Es bilden sich anfangs Sulfamid, Sulfat und wenig Amidosulfat, das schließlich auch H_2SO_4 liefert, sodaß am Ende nur noch Sulfamid und Sulfat vorliegen. Ch 12 und 13 zeigen auf B 1 - 7 den Hydrolysenstand nach 5, 10, 15, 20, 30, 40 und 60 min, B 8 Testgemisch.



Die Sulfamidsäurebildung, auf der zweiten Zerfallsmöglichkeit des Sulfuryl-disulfamids beruhend, ist nur auf Ch 13 (Fl II) zu erkennen.

Die Hydrolysenergebnisse wurden durch chromatographische Verfolgung der heißen, sowie kalten Verseifung von NH_4-Sulfuryl-disulfamid-Monohydrat mit 2 n HCl bestätigt.

Die Hydrolysenvorgänge wurden zusammen mit Herrn Dipl.-Chem. Th. PAPENFUHS untersucht und dienten zur Klärung seiner Analysenergebnisse bei der Hydrolyse der Sulfuryl-disulfamid-Salze.

3) Papierchromatographische Untersuchung der Umsetzung zwischen H_2N-SO_2Cl und flüssigem NH_3

Bei dieser Umsetzung entstehen nebeneinander Sulfamid und die Ammoniumsalze von Imido- bzw. Sulfuryl-disulfamid, NH_4-Trisulfimid und wahrscheinlich auch das von noch unbekannten Triimido-disulfamid. Sie sind je nach Solvens in verschiedener Menge im Reaktionsgut vorhanden. Sulfamid allein wurde vor der papierchromatographischen Untersuchung mit Methylacetat entfernt und ausgewogen. Zur Analyse werden von den in

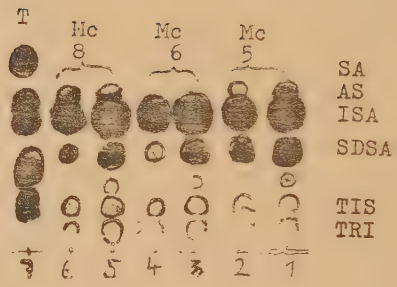
H_2CCl_2	durchgeführten	Umsetzungen	2.0 g,
H_3C-CN	"	"	2.5 g,
Äther	"	"	3.0 g sulfamid-

freier Rückstand zu 50 ml schwach ammoniakalischer Lösung aufgefüllt. Jedes Reaktionsgut wird auf 2 Bahnen mit 5 µl oder 10 µl (≙ 40-50 oder 80-100 γS). Zur Beurteilung werden Fließmittel I und II, sowie ein Testgemisch T nerangezogen. Das NH_4Cl im Rückstand stört den Nachweis nicht und wird deshalb auch nicht entfernt. Auf den Chromatogrammen sind Fließmittel Fl, Versuchs-Nr. der Umsetzung und das Solvens für H_2N-SO_2Cl angegeben, wobei An ≙ Acetonitril, Ae ≙ Äther, Mc ≙ Methylenchlorid und T ≙ Testgemisch bedeutet.

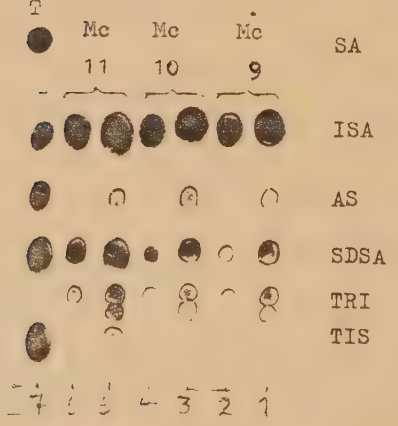
Die Chromatogramme 14 bis mit 16 zeigen die Zusammensetzung von 9 Reaktionsgemischen, die in H_2CCl_2 als Solvens entstanden sind. Imido- und Sulfuryl-disulfamid sind Hauptbestandteile, dann folgen Triimido-disulfamid und wenig Trisulfimid. Der in den Chromatogrammen dem Triimido-disulfamid (TRI) zugeteilte Fleck ist möglicherweise auf zwei Verbindungen zurückzuführen. Leider läßt im unteren Teil der Chromatogramme die Trennung zu wünschen übrig.

Ch 14 a, Fl I

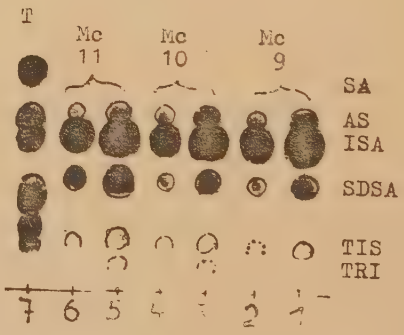
Ch 14 b, Fl II



Ch 15 a, Fl I



Ch 15 b, Fl II



Ch 16 a, Fl I

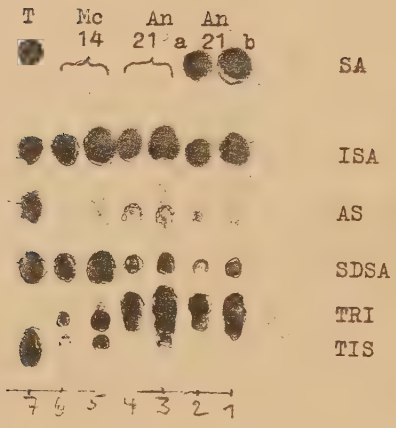
Ch 16 b, Fl II

Im Ch 17 lassen sich die Umsetzungen in H_2CCl_2 und H_3C-CN vergleichen, wobei das H_3C-CN - Reaktionsgut vor und nach der Sulfamid-Extraktion (Ch 17: 21 a, 21 b) untersucht wurde. Man erkennt deutlich, daß in H_3C-CN die Bildung längerer S-N-Ketten bevorzugt wird. Während in H_2CCl_2 das Imido- und das Sulfuryl-disulfamid die wesentlichen Bestandteile des Reaktionsgutes sind, treten in H_3C-CN neben Imido-disulfamid höher kondensierte Verbindungen auf.

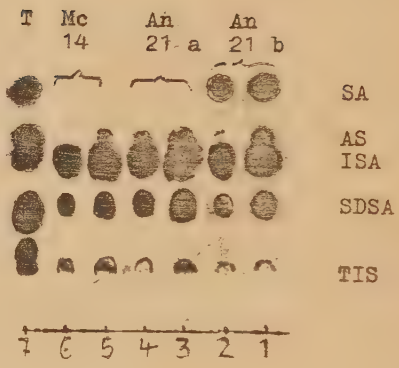
Ch 18 a und b zeigen die gleichen Verhältnisse.

Ch 19 a und b bieten Umsetzungen in H_3C-CN. Imido-disulfamid ist wiederum Hauptprodukt, daneben liegt Triimido-disulfamid, schwächer Sulfuryl-disulfamid und nur wenig Trisulfimid vor.

Ch 17 a, Fl I

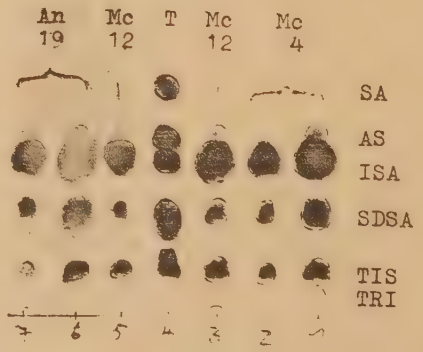


Ch 17 b, Fl II

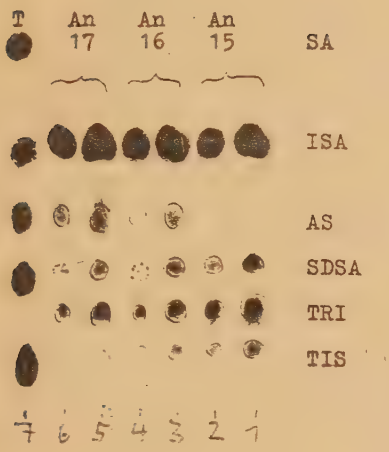


Ch 18 a, Fl I

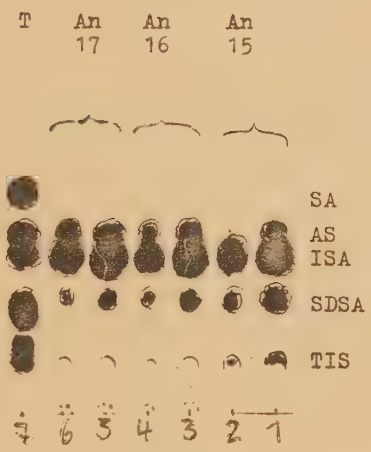
Ch 18 b, Fl II



Ch 19 a, Fl I



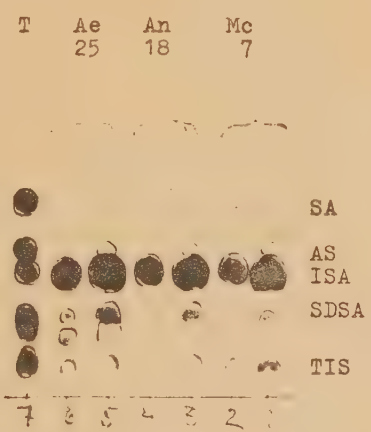
Ch 19 b, Fl II

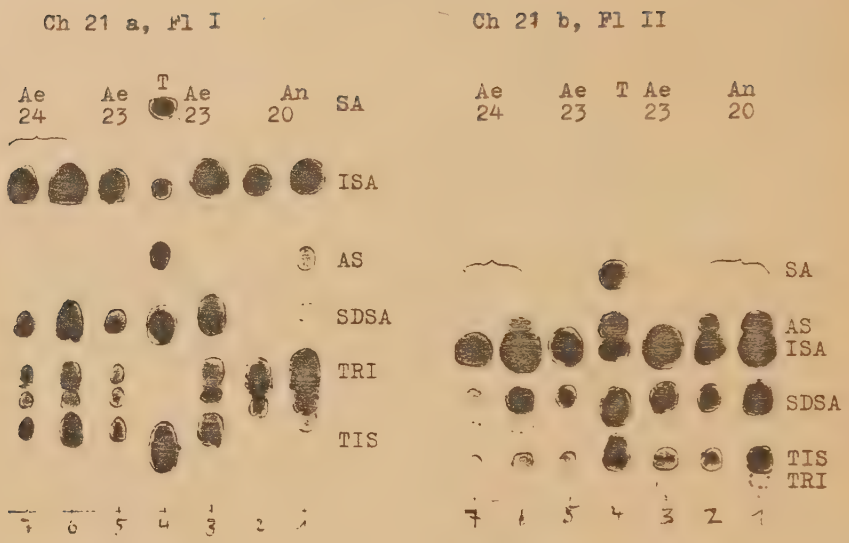


In Ch 20 und 21 kann man die Verteilung des als $H_2N\text{-}SO_2Cl$, gelöst in Mc, Ae oder An, eingesetzten Schwefels auf die verschiedenen N-S-Verbindungen im sulfamidfreien Rückstand vergleichsweise ersehen .

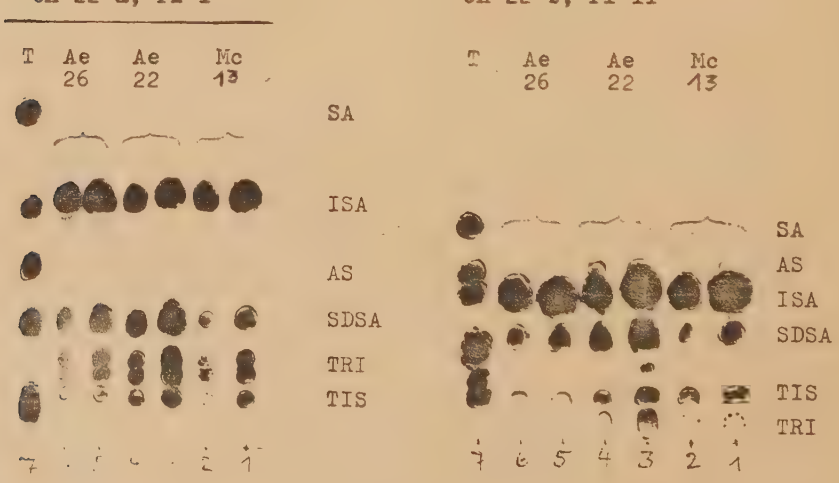
Ch 20 a, Fl I

Ch 20 b, Fl II





Ch 22 a und b zeigen, daß die Bildung höher kondensierter Verbindungen in Äther gegenüber H_2CCl_2 bevorzugt wird.



Amidosulfat im sulfamidfreien Rückstand

Die Chromatogramme der Reaktionsprodukte zeigen besonders in Fl II, daß wenig Amidosulfat im sulfamidfreien Rückstand vorhanden, aber kaum auf Feuchtigkeit während der $H_2N\text{-}SO_2Cl$-Reaktion zurückzuführen ist. Amidosulfat ist wahrscheinlich erst später durch das hygroskopische Sulfuryldisulfamid-NH_4 entstanden. Dadurch kann hydrolytischer Zerfall höher kondensierter Verbindungen eintreten. Auch wurden immer die quantitativen Analysen des Reaktionsgutes sofort nach beendigter Umsetzung - $NH_3/H_2N\text{-}SO_2Cl$ durchgeführt, die Chromatogramme hingegen wesentlich später aufgenommen.

Analyse des Reaktionsgutes aus SO_2Cl_2 und NH_3

Sulfamid wurde durch Extraktion mit Methylacetat bestimmt. Der sulfamidfreie Rückstand [Rst] wurde wie bei der Umsetzung von $H_2N\text{-}SO_2Cl$ mit NH_3 analysiert.

Umsetzungen von O_2SCl_2 mit flüssigem NH_3: Tabelle 7

	O_2SCl_2	Solvens	Verdünnung	Zeit bei -75^o	Reaktionsgut Ber.	Gef.	Sulfamid g	%	Rst. g
	Mol		g/ml	h	g				
27)	0.900	Mc	1:2,5	5	182.8	182.0	45.0	52.0	137.0
28)	0.500	Cf	1:4	4	101.6	100.7	29.8	62.0	70.3
29)	0.333	Cf	1:8	5	67.6	67.7	21.7	67.8	45.4
30)	0.500	Tä	1:4	6	101.6	100.1	33.1	68.9	66.5
31)	0.500	Tä	1:2	7	101.6	101.2	34.5	71.8	65.7
32)	0.333	Tä	1:8	4	67.6	68.0	20.1	62.8	45.9

Mc= Methylenchlorid, Cf = Chloroform, Tä = Trichloräthylen

Tabelle 8

	Einwaage mg	ml	S mg $BaSO_4$	TD	ml	S mg $BaSO_4$	TD
28)	2011	100/20	123.2	109.4	/60	616.0	182.3
	1481	100/20	90.8	80.3	/60	454.0	133.8
29)	2015	100/20	112.9	84.1	/60	564.5	140.2
	1516	100/20	85.3	65.4	/60	426.5	109.0
30)	1850	100/20	91.2	78.5	/60	456.0	130.8
	1366	100/20	67.3	58.7	/60	336.5	97.8
31)	1810	100/20	82.5	78.5	/60	412.5	130.8
	1348	100/20	62.2	60.9	/60	311.0	101.5
32)	2050	100/20	109.4	101.4	/60	547.0	169.0
	1520	100/20	81.1	74.8	/60	405.5	124.7

Tabelle 9

	10.0 g Sbst.: SDSA + TIS		Luteo-,NH_4-TIS		TIS		SDSA	
	mg	g	mg		g	%	g	%
28)	225.2	7.87	286.9	200.3	1.43	3.0	6.44	13.4
	165.3	7.85					6.42	13.4
29)	173.2	3.90	30.0	20.9	0.09	0.3	3.81	11.9
	134.6	4.03					3.94	12.3
30)	161.6	5.81	200.6	140.0	0.93	1.9	4.88	10.2
	120.8	5.88					4.95	10.3
31)	161.6	5.87	293.3	204.7	1.34	2.8	4.53	9.4
	125.4	6.11					4.77	9.9
32)	208.7	4.67	24.0	16.8	0.08	0.2	4.59	14.3
	154.0	4.66					4.58	14.3
27)	-	-	508.9	355.2	4.87	5.6	-	-

Tabelle 10

	T	D	S-(2T+D)		ISA	
	mg $BaSO_4$			mg	g	%
28)	33.0	149.3	400.7	329.9	11.5	23.9
	24.3	109.5	295.9	243.6	11.6	24.1
29)	3.4	136.8	420.9	346.6	7.8	24.4
	2.6	106.4	314.9	259.3	7.8	24.4
30)	21.0	109.8	304.2	250.5	9.0	18.7
	15.5	82.3	223.2	183.8	8.9	18.5
31)	30.0	100.8	251.7	207.2	7.5	15.6
	22.3	79.2	187.2	154.1	7.5	15.6
32)	2.8	166.2	375.2	308.9	6.9	21.6
	2.1	122.6	278.7	229.5	6.9	21.6

Tabelle 11

	SA %	TIS %	SDSA %	ISA %	%-Summe
		Methylenchlorid			
27)	52.0	5.6	-	-	
		Chloroform			
28)	62.0	3.0	13.4	24.0	102.4
29)	67.8	0.3	12.1	24.4	104.6
		Trichloräthylen			
30)	68.9	1.9	10.3	18.6	99.7
31)	71.8	2.8	9.7	15.6	99.9
32)	62.8	0.2	14.3	21.6	98.9

Die in Tabelle 7 und 11 angeführten Werte zeigen, daß auch bei dieser Umsetzung die berechnete Menge Reaktionsgut erhalten wird. Die Sulfamid-Ausbeute beträgt in

H_2CCl_2 52 %,
$HCCl_3$ 62-68 %
$ClHC=CCl_2$ 63-72 % .

Auch hier wurde in dem mit NH_3 nicht mischbaren Trichloräthylen die höchste Sulfamid-Ausbeute erreicht. Ein Zusammenhang zwischen Verdünnung und Sulfamid-Ausbeute wurde bei den wenigen Versuchen nicht festgestellt. Dagegen scheint bei dieser Umsetzung die Eintropfzeit - bei konstanter Rührgeschwindigkeit - die Sulfamid-Ausbeute zu beeinflussen.

Ebenso führt die verbesserte Analysenmethode zu wesentlich niedrigeren Trisulfimid-Ausbeuten; sie beträgt in

H_2CCl_2 5.6 %,
$HCCl_3$ 0.3-3.0 %,
$ClHC=CCl_2$ 0.2-2.8 % .

Mit H_2CCl_2 ist also auch bei der O_2SCl_2/NH_3-Umsetzung die Ringbildung etwa doppelt so groß wie in den anderen Solventien.

Sulfuryl-disulfamid tritt im Reaktionsgut in $HCCl_3$ und $ClHC=CCl_2$ mit ungefähr gleichen Mengen auf (10-14 %).

In den Imido-disulfamid-Mengen sind außer Imido-disulfamid auch höhere Homologe - wie Tri-imido-disulfamid - inbegriffen. Es handelt sich um rechnerische Werte, die, nicht wie beim Sulfamid, präparativ kontrolliert werden können.

Sicher ist jedoch, daß bei der Umsetzung von $H_2N\text{-}SO_2Cl$ mit flüssigem NH_3 hauptsächlich Imido-disulfamid entsteht; O_2SCl_2 hingegen liefert mit flüssigem NH_3 vor allem Sulfamid.

Papierchromatographische Untersuchung der Umsetzung zwischen O_2SCl_2 und flüssigem NH_3

Nach EPHRAIM und MICHEL (13) entstehen aus O_2SCl_2 mit gasförmigen NH_3 nur geringe Mengen Sulfamid, mehr Trisulfimid und Imido-disulfamid, hauptsächlich jedoch Polysulfimide verschiedener Kettenlänge, unter denen die Verbindung mit 4 S-Atomen begünstigt sein soll. Mit flüssigem NH_3 erhalten EPHRAIM und GUREWITSCH (14) im wesentlichen Imido-disulfamid.

LEHMANN und KEMPE (34) untersuchten papierchromatographisch die Umsetzung von O_2SCl_2 mit gasförmigen NH_3 bei 6° in Benzol. Sie lösten das Rohprodukt in wäßrigem NH_3 und fällten fraktioniert mit Alkohol. So fanden sie im Reaktionsgut Sulfamid, Imido-disulfamid, Sulfuryl-disulfamid, ferner höher kondensierte Verbindungen, ebenso Sulfamid-mono- und Sulfamid-disulfonat, außerdem Imido-disulfonat. Bei saurer Hydrolyse des Reaktionsgutes gewinnen sie vorwiegend Sulfamid und Sulfat, beim Erhitzen der wäßrigen Lösung vorwiegend Sulfaminat und Imido-disulfonat.

In vorliegender Arbeit wurde durch Änderung der Versuchsbedingungen [Reaktionstemperatur -75°, überschüssiges flüssiges NH_3, Ausschluß von Feuchtigkeit, Zutropfen der O_2SCl_2-Lösung] hauptsächlich Sulfamid (50-70 %), daneben Sulfuryl-disulfamid (10-15 %), Trisulfimid (bis 5 %) und Imido-disulfamid (15-24 %) erhalten. Daß nicht soviel Imido-disulfamid wie die Hydrolysenergebnisse zeigen im Reaktionsgut auftritt, kann den nachfolgenden Chromatogrammen entnommen werden, die sich erneut als Stütze für geänderte Berechnungsweise der Hydrolysenergebnisse erweisen. Anwesenheit von Sulfonaten im sulfamidfreien Rückstand ist auf Grund der Versuchsbedingungen nicht zu erwarten.

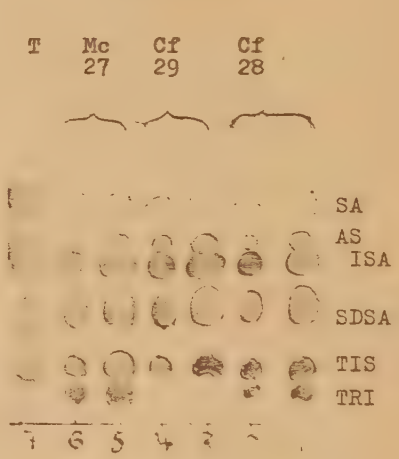
Zur Analyse wurden 5.0 g sulfamidfreier Rückstand zu 50 ml schwach ammoniakalischer Lösung aufgefüllt. Jedes Reaktionsgut wird auf 2 Bahnen zu 5 oder 10 µl (≙ 40 - 60 oder 80 -120 γS) aufgetragen. Fließmittel I und II, sowie das Testgemisch erlauben, die entstandenen Verbindungen zu identifizieren.

Auf den Chromatogrammen sind Fließmittel, Nr. der Umsetzung und Solvens angegeben, wobei Mc - Methylenchlorid, Cf - Chloroform, Tä - Trichloräthylen bedeuten.

Ch 23 a und b zeigen, welche S-N-Verbindungen neben Sulfamid bei den Umsetzungen in H_2CCl_2 oder $HCCl_3$ entstanden sind.

Ch 23 a, Fl I

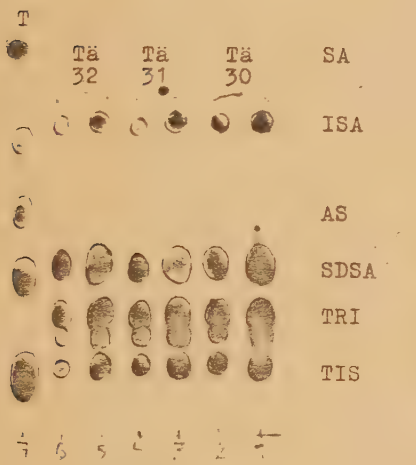
Ch 23 b, Fl II



Man erkennt, daß im Reaktionsgut außer dem bereits abgetrennten Sulfamid noch Imido- und Sulfuryl-disulfamid, sowie Trisulfimid zugegen sind. Daneben ist das noch unbekannte Triimido-disulfamid an der im Ch mit TRI bezeichneten Stelle erkennbar. Man sieht auch, daß Trisulfimid und Imido-disulfamid nicht in der Menge entstehen, wie OERTEL (21) und SIMBECK (23) auf Grund der Hydrolysenmethode annehmen. Das Auftreten von Amidosulfat im Rückstand läßt sich wie bei der H_2N-SO_2Cl/NH_3-Umsetzung erklären.

Ch 24 a und b zeigen die Zusammensetzung von sulfamidfreien Reaktionsgütern, die unter Verwendung von Trichloräthylen als O_2SCl_2-Solvens entstanden.

Ch 24 a, Fl I



Ch 24 b, Fl II

Die Durchführung der im quantitativen Teil beschriebenen Versuche und Hydrolysen oblag Herrn cand. rer. nat. MANFRED SIMBECK im Rahmen seiner Zulassungsarbeit zum Lehramt an Höheren Schulen. Für sauberes und genaues Arbeiten sei ihm herzlich gedankt.

Gewinnung von Trisulfimid-Ammonium aus sulfamidfreiem Rückstand

OBERSEITHER (45), und PAPENFUHS (35) stellten fest, daß sich Imido- und Sulfuryl-disulfamid-Ammonium beim trockenen Erhitzen auf 200° in Ammonium-Trisulfimid umlagern. Diese Verbindungen entstehen bei der Umsetzung von Sulfamidsäure- oder Sulfuryl-chlorid mit flüssigem Ammoniak, können daraus aber nicht in reiner Form isoliert werden. Daher wurde die Möglichkeit geprüft, ob sie insgesamt durch trockenes Erhitzen des sulfamidfreien Rückstandes in Ammonium-Trisulfimid umzulagern sind.

Aus der wäßrigen Lösung des Umlagerungsgutes kann man Ammonium-Trisulfimid durch Fällen mit Methanol vom Ammonchlorid trennen.

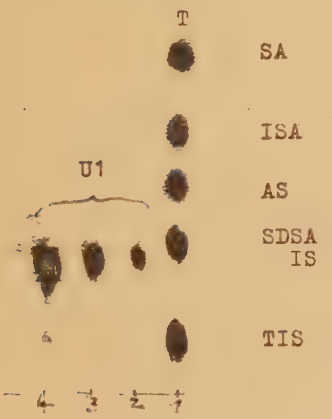
Die Umlagerung des ganzen Reaktionsgutes wurde wie bei der Trisulfimid-Darstellung (S.26) vollzogen. Die konz. wäßrige Lösung des Reaktionsgutes wird mit dem dreifachen Volumen Methanol versetzt, das ausfallende Ammonsalz mit Methanol-Wasser-Gemisch (3:1), dann mit reinem Methanol, bis Cl^- nicht mehr nachweisbar ist, schließlich kurz mit Äther gewaschen und getrocknet.

Das anfallende Umlagerungsgut wird chromatographisch auf Zusammensetzung und Reinheit geprüft. Dazu werden 0.1 g Substanz zu 10 ml schwach ammoniakalischer Lösung aufgefüllt und davon 3, 5 oder 10 µl (≙ 9.9, 16.5 oder 33 γ S) aufgetragen. Fließmittel I und II, sowie Testgemisch wurden zur Identifizierung herangezogen.

Bei der ersten Umlagerung (U 1) wurden vom sulfamidfreien Rückstand der Umsetzung 12) in 6 Reagenzgläsern je 4.0 g Substanz 7 h bis zur Endtemperatur 230° erhitzt.

Wie die nachfolgenden Ch 25 a und 25 b zeigen, wurde neben wenig Ammonium-Trisulfimid vornehmlich Ammonium-imido-disulfonat erhalten, das wohl durch anhaftende Feuchtigkeit und die hohe Umlagerungstemperatur durch Hydrolyse entstanden ist.

Ch 25 a, Fl I



Ch 25 b, Fl II

IS - Imido-disulfonat

Analyse des Umlagerungsproduktes 1:

105.8 mg Sbst.: 16.18 ml 0.1 n HCl (Kjeldahl)
228.1 mg " .: 22.05 ml 0.1 n NaOH (Formoltitration)
87.8 mg " .: 204.0 mg $BaSO_4$
2.250 mg " .: 0.432 ml N_2 (746 Torr/ 23°C)

Gef. N 21.5 (Kjeldahl), 21.7 (Dumas); NH_4 17.4 ; S 31.9 .-
Ber. $(NH_4NSO_2)_3$: N 29.2 ; NH_4 18.8 ; S 33.4 .
$HN(SO_3NH_4)_2$: 19.9 ; 17.1 ; 30.4 .

Aus den Atomverhältnissen
NH_3/N : N = 2 : 3.1 und S : N = 2 : 3.1 kann man schließen, daß vorwiegend $HN(SO_3NH_4)_2$ vorliegt.

Gemäß der N-Bestimmung liegt $HN(SO_3NH_4)_2$ zu 80 %, das $(NH_4NSO_2)_3$ zu 20 %, nach der Formoltiration liegt $HN(SO_3NH_4)_2$ zu 81 %, das $(NH_4NSO_2)_3$ zu 19 % im Umlagerungsgut vor. Auch die Chromatogramme zeigen, daß das berechnete Verhältnis $HN(SO_3NH_4)_2$: $(NH_4NSO_2)_3$ = 4 : 1 sehr wahrscheinlich ist.

Ferner wurde aus dem Umlagerungsgut, gelöst in wäßrigem NH_3 ein schwerlösliches Luteosalz erhalten, das dem von KAUFMANN (33) erstmals dargestellten $[Co(NH_3)_6][N(SO_3)_2]$ entspricht.

295.9, 250.8 mg Sbst.: 287.0, 241.0 mg Co-Anthranilat
121.6 mg " .: 180.6 mg $BaSO_4$
93.3 mg " .: 19.82 ml 0.1 n HCl (Kjeldahl)
3.824 mg " .: 0.971 ml N_2 (746 Torr/23°)

$[Co(NH_3)_6][N(SO_3)_2]$ Ber. Co 17.6 ; S 19.1 ; N 29.3
(335) Gef. 17.3, 17.1; 20.4 ; 28.8(Dumas)
29.7(Kjeld.)

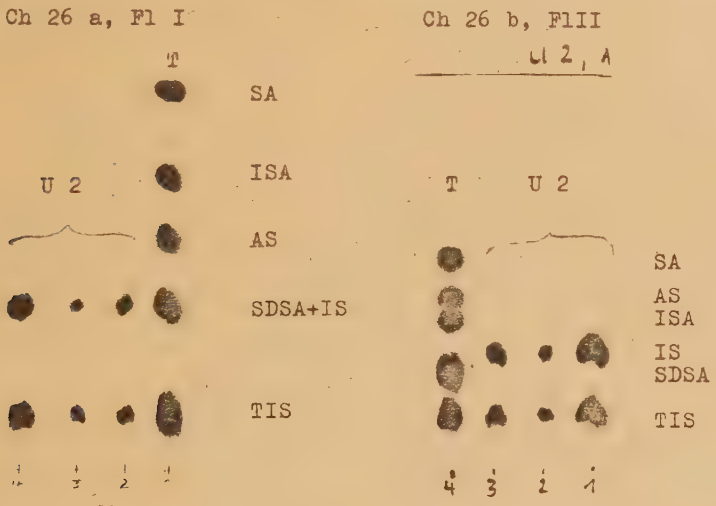
Bei der zweiten Umlagerung (U 2) wurden vom sulfamidfreien Rückstand der Umsetzung 13) in 6 Reagenzglasern je 4.0 g Substanz 7 h bis zur Endtemperatur 200° erhitzt. Es wurden 6.0 g Umlagerungsgut erhalten. Die Analysendaten sind

114.7 mg Sbst.: 19.56 ml 0.1 n HCl (Kjeldahl)
274.6 mg " .: 27.08 ml 0.1 n NaOH (Formoltiration)
125.0 mg " .: 296.9 mg $BaSO_4$
3.304 mg " .: 0.706 ml N_2 (746 Torr/ 23°)

Gef. N 23.9 (Kjeldahl), 24.2 (Dumas); NH_4 17.8 ; S 32.6 .-

Demgemäß liegt $HN(SO_3NH_4)_2$ zu 55 bzw. 60 %, $(NH_3HNSO_2)_3$ zu 45 bzw. 40 % im Umlagerungsgut vor. Auch die

Ch 26 a und b zeigen, daß beide Verbindungen hier im Verhältnis 1 : 1 entstanden sind. Als Ursache sind ein niedrigerer Feuchtigkeitsgehalt des Rückstandes 13 und die um 30° niedrigere Reaktionstemperatur anzunehmen.



Zur dritten und vierten Umlagerung (U 3 und U 4) wurde von denselben sulfamidfreien Rückständen der Umsetzungen 12 und 13 ausgegangen, jedoch wurden diese vorher 48 h bei Raumtemperatur im Ölpumpen-Vakuum über P_4O_{10} getrocknet, sodaß anhaftende Feuchtigkeit entfernt war. In je 2 Reagenzgläser wurden je 4.0 g Rückstand 12 h auf eine Endtemperatur von 206° trocken erhitzt. Ausbeute: 3.6 g und 3.8 g Umlagerungsgut, das, wie Ch 27 a und b zeigen, praktisch nur aus $(NH_4NSO_2)_3$ besteht, (76 und 81 %, bez. auf eingesetzte N-S-Verbindungen).

Die Analysendaten von U 3 und U 4 sind:

65.6 mg Sbst.: 153.3 mg $BaSO_4$
238.2 mg Sbst.: 24.05 ml 0.1 n NaOH (Formoltitration)
2.164 mg Sbst.: 0.539 ml N_2 (736 Torr/23 °)

Gef. N 27.8 (Dumas), S 32.0 , NH_4 18.2
Ber. 29.2 , 33.4 , 18.8 für $(NH_4NSO_2)_3$.

82.5 mg Sbst.: 193.1 mg $BaSO_4$
294.7 mg " .: 30.35 ml 0.1 n NaOH (Formoltitration)
2.335 mg " .: 0.604 ml N_2 (736 Torr/23 °)

Gef. N 28.9 (Dumas), S 32.1 , NH_4 18.6
Ber. 29.2 , 33.4 , 18.8 für $(NH_4NSO_2)_3$.

Die Analysenergebnisse zeigen, daß das erhaltene $(NH_4NSO_2)_3$ zwar nicht völlig rein ist, jedoch so aus dem bislang unverwertbaren Rückstand der H_2N-SO_2Cl/NH_3-Umsetzung gewonnen werden kann. Dies gelingt aber nur, wenn staubtrockene Rückstände als Ausgangsstoffe thermisch behandelt werden.

Die Ch 27 a und b zu entnehmenden Umlagerungen U5 und U 6 sind Versuche, die mit reinem $NH_4[N(SO_2NH_2)_2]$ oder $NH_4[N(SO_2NH_2)_2]$ und NH_4Cl angestellt wurden. Versuchsbedingungen wie U 3 und U 4. Eingesetzt wurden bei

U 5 : je 2.0 g $NH_4[N(SO_2NH_2)_2]$ und 1.3 g NH_4Cl in 2 Reagenzgl.

U 6 : je 2.0 g $NH_4[N(SO_2NH_2)_2]$ allein in 2 Reagenzgläser.

U 5 - Ausbeute: 2.5 g $(NH_4NSO_2)_3$ (63 %).
U 6 - Ausbeute: 3.2 g $(NH_4NSO_2)_3$ (80 %).

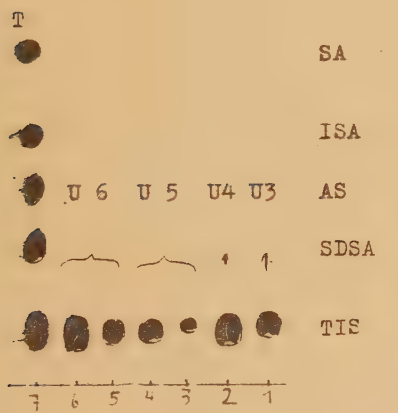
Die Analysendaten sind bei U 5 und U 6 :
65.6 mg Sbst.: 155.6 mg $BaSO_4$
202.0 mg " .: 20.22 ml 0.1 n NaOH (Formoltitration)
2.449 mg " .: 0.628 ml N_2 (736 Torr/23 °)

$(NH_4NSO_2)_3$ Ber. N 29.2 , S 33.4 , NH_4 18.8
(288.3) Gef. 28.7 (Dumas) , 32.5 18.4

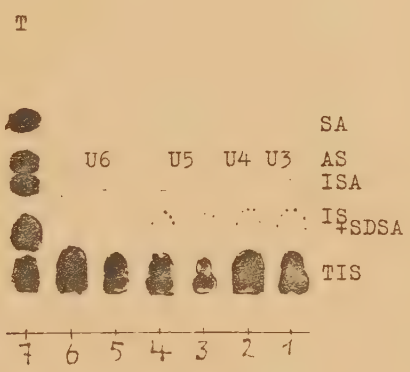
75.9 mg Sbst.: 182.5 mg $BaSO_4$
283.5 mg " .: 28.90 ml 0.1 n NaOH (Formoltitration)
2.816 mg " .: 0.735 ml N_2 (736 Torr/ 23°)

$(NH_4NSO_2)_3$ Ber. N 29.2 , S 33.4 , NH_4 18.8
(288.3) Gef. 29.2 (Dumas) , 33.0 , 18.4

Ch 27 a, Fl I



Ch 27 b, Fl II

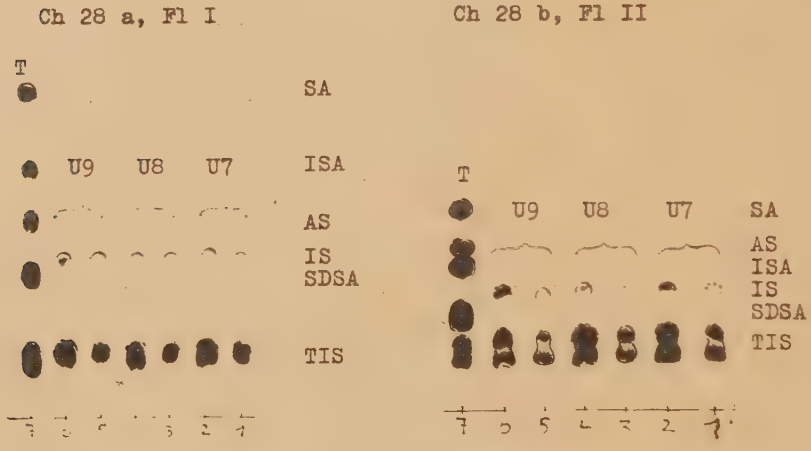


$NH_4[N(SO_2NH_2)_2]$ lagert sich also auch bei Gegenwart von viel NH_4Cl erwartungsgemäß in $(NH_4NSO_2)_3$ um.

Im sulfamidfreien Rückstand der O_2SCl_2/NH_3-Umsetzung tritt NH_4Cl im erhöhten Maße auf. Es wurden deshalb die Rückstände der Umsetzungen 27, 29, 32, die vorher 12 h über P_4O_{10} getrocknet worden waren, 11 h bis 200° erhitzt.

Von jedem Rückstand wurden in 3 Reagenzgläsern je 6.0 g Substanz eingesetzt. Dabei ergaben sich bei den Umlagerungen U 7, U 8, U 9 Ausbeuten von 3.8 g, 2.7 g, 2.8 g Umlagerungsgut. Ch 28 a und b zeigen, daß der erhaltene Endstoff größtenteils aus Trisulfimid und wenig Imidodisulfonat besteht, die etwa im Verhältnis 10 : 1 entstanden sind. Vernachlässigt man den Imido-disulfonat-Anteil,

so sind die im Rückstand vorliegenden N-S-Verbindungen thermisch zu 68, 64 und 67 % in $(NH_4NSO_2)_3$ überführt worden.



Silber-imido-disulfamid, Dihydrat

aus $O_2S(NH_2)_2$-freiem H_2N-SO_2Cl/NH_3-Reaktionsgut

Im Rückstand 13 (S.40) liegt neben NH_4Cl hauptsächlich $NH_4[N(SO_2NH_2)_2]$ vor. Seine Abtrennung gelingt als $Ag[N(SO_2NH_2)_2],2\ H_2O$.

Dazu wird die Lösung von 5.0 g Rückstand (≙ 2.37 g $NH_4[N(SO_2NH_2)_2]$) in 20 ml H_2O mit 100 ml Methanol versetzt und von den ausfallenden NH_4-Salzen des Trisulfimids, Sulfuryl-disulfamids abfiltriert. Das Filtrat wird eingeengt, mit Wasser aufgenommen und mit überschüssigem $AgNO_3$ gefällt. Aus dem Gemisch von AgCl und $Ag[N(SO_2NH_2)_2]$ erhält man durch Umkristallisieren aus heißem Wasser 3.6 g $Ag[N(SO_2NH_2)_2],2H_2O$ d.s. 92 % des im Rückstand vorhandenen $NH_4[N(SO_2NH_2)_2]$.

360.0 mg Sbst.: 11.40 ml 0.1 n SCN^-
131.8 mg " .: 200.3 mg $BaSO_4$
210.6 mg " .: 19.87 ml 0.1 n HCl (Kjeldahl)
504.7 mg " .: 46.2 mg H_2O (P_4O_{10}, 110°, 12 Torr)

$Ag[N(SO_2NH_2)_2],2H_2O$ Ber. Ag 34.0 , S 20.1 , N 13.2 , H_2O 11.3
(318) Gef. 34.2 , 20.8 , 13.3 , 9.2

Sulfaminsäurechlorid und Essigsäureanhydrid

5.8 g (50 mMol) H_2N-SO_2Cl und 6.0 g (60 mMol) $(H_3C-CO)_2O$ werden in 50 ml trockenem Benzol gelöst, mit einem Tropfen konz. SO_4H_2 versetzt und in einer Schlifflasche bei Raumtemperatur 20 h geschüttelt. Es entstehen 3.4-3.6 g schöne farblose Kristallnadeln von N-Acetyl-sulfaminsäurechlorid. Aus der Benzollösung kann man durch Vakuumdestillation des Benzols weitere 1.4-1.6 g des feuchtigkeitsempfindlichen Säurechlorids gewinnen, das man im Vakuum über $CaCl_2$ trocknet; Smp. 99°. Ausbeute: 4.8-5.2 g (60.6-65.6 %).

126.5, 254.7, 253.9 mg Sbst.: 15.92, 32.28, 32.06 ml 0.1 n OH^-
Ber. 16.05, 32.32, 32.25 ml 0.1 n OH^-
251.0, 334.0 mg Sbst.: 15.95(Mohr), 20.95(Volhard)ml 0.1 n $AgNO_3$
211.0, 120.8 mg " .: 312.3, 178.2 mg $BaSO_4$

$H_3C-CO-NH-SO_2Cl$ Ber. Cl 22.5 , S 20.4
(157.6) Gef. 22.5, 22.3 , 20.3, 20.3.

Sulfaminsäurefluorid und Essigsäureanhydrid

5.0 g (50 mMol) H_2N-SO_2F werden wie oben mit 6.0 g (60 mMol) $(H_3C-CO)_2O$ umgesetzt. Ausbeute:5.7g (81 %) N-Acetyl-sulfaminsäurefluorid. Farblose, kaum feuchtigkeitsempfindliche Kristalle, die bei Smp. 123° zu sublimieren beginnen.

118.0, 122.4 mg Sbst.: 196.2, 203.4 mg $BaSO_4$
319.0, 374.8 mg " .: 22.22, 26.33 ml 0.1 n HCl (Kjeldahl)
$H_3C-CO-NH-SO_2F$ Ber. S 22.7 N 10.0
(141.1) Gef. 22.8, 22.8 , 9.8, 9.9 .-

H_2N-SO_2Cl mit $Ag[N(SO_2NH_2)_2]$ in H_3C-CN

28.2 g (0.1 Mol) $Ag[N(SO_2NH_2)_2]$ werden mit einer Lösung von 11.6 g (0.1 Mol) H_2N-SO_2Cl in 200 ml trockenem H_3C-CN unter Kühlung übergossen und die Suspension über Nacht geschüttelt. Das Solvens wird im Vakuum abdestilliert und der trockene Rückstand mit Äther extrahiert. Nach Abdunsten des Äthers bleibt ein farbloser, sauer reagierender Rückstand, aus dem durch Umkristallisieren mit Benzol-Acetonitril-Gemisch (1:1) freies Imido-disulfamid (6.0 g , $\triangleq$ 35 %) vom Smp, 158° isoliert wurde.

Neutralisiert man den Ätherextrakt in wäßriger Lösung mit 2 n KOH, so erhält man beim Fällen mit Äthanol ein Salzgemisch, dessen Zusammensetzung dem Sulfuryl-disulfamid-Kalium nahekommt.

Beim Neutralisieren des Ätherextraktes mit 2 n $Ba(OH)_2$ erhält man neben löslichen Verbindungen auch schwerlösliches Barium-Tetrasulfimid.

Zum Nachweis aller Reaktionsprodukte wird in die H_3C-CN -Lösung nach der Umsetzung bis zur neutralen Reaktion Ammoniak eingeleitet, das Ganze mit 1 g NH_4Cl versetzt, 1 h geschüttelt, dann das Solvens im Vakuum entfernt. Es liegt nun ein Gemisch aus NH_4-Salzen und AgCl vor. Man nimmt mit 100 ml Wasser auf und filtriert vom AgCl (Gef.14.4 g, Ber. 14.3 g) ab.

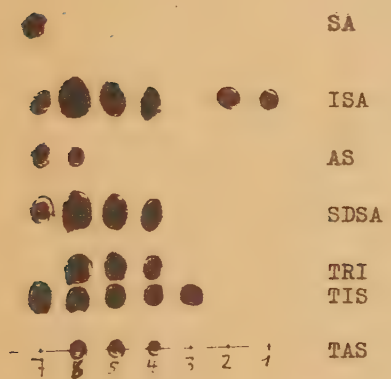
Für die Chromatogramme werden 5 ml des wäßrigen Filtrats auf das Doppelte verdünnt und für Ch 29 a und b auf B 4, 5, und 6 von der Lösung 3 µl, 5 µl und 10 µl (-145, 240, 480 γ S) aufgetragen; B 7 enthält Testgmisch, B 1, 2, und 3 Imido-disulfamid und Trisulfimid.

Engt man das Filtrat auf etwa die Hälfte ein, so kristallisiert in der Kälte schwerlösliches $(NH_4NSO_2)_4$ aus. Ausbeute: 1.0 g (10 % bez. auf H_2N-SO_2Cl).

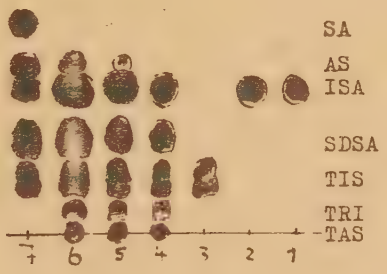
66.2 mg Sbst.: 160.0 mg $BaSO_4$
210.1 mg " .: 21.80 ml 0.1 n NaOH (Formoltitration)
111.1 mg " .: 23.05 ml 0.1 nHCl (Kjeldahl)

$(NH_4NSO_2)_4$ Ber. S 33.4 , NH_4 18.8 , N 29.2
Gef. 33.2 " 18.7 29.1

Ch 29 a, Fl I



Ch 29 b, Fl II



Die Chromatogramme zeigen, daß Imido- , Sulfuryl-disulfamid und Trisulfimid die Hauptbestandteile des Reaktionsgutes neben weniger Triimido-disulfamid und Tetrasulfimid sind.

$H_2N\text{-}SO_2Cl$ spaltet HCl ab, der aus dem Ag-Salz das $HN(SO_2NH_2)_2$ in Freiheit setzt. Dadurch entstandenes $HNSO_2$ erzeugt ringförmiges $(HNSO_2)_3$ und $(HNSO_2)_4$. Endlich werden im $HN(SO_2NH_2)_2$ durch $H_2N\text{-}SO_2Cl$ unter HCl-Abspaltung eine oder zwei $H_2N\text{-}SO_2$-Gruppen eingeführt, wodurch $O_2S(HN\text{-}SO_2\text{-}NH_2)_2$ und $H_2N\text{-}SO_2(HN\text{-}SO_2)_3NH_2$ entstehen.

Wahrscheinlich sind jedoch Trisulfimid und Tetrasulfimid aus letzteren beiden durch intramolekulare Ammoniak-Abspaltung entstanden.

Analyse der isolierten Verbindungen bzw. Salzgemische:

82.2 mg Sbst.: 123.4 mg $BaSO_4$ (S-Bestimmung)
122.0 mg " .: 8.17 ml 0.1 n HCl (Kjeldahl)
94.1 mg " !: 67.0 mg $BaSO_4$ (Ba-Bestimmung)

$[Ba(NSO_2)_2]_2, 2\ H_2O$ (623) Ber. S 20.6 N 9.0 Ba 44.0
Gef. 20.6 9.4 42.0

Kaliumsalze im Gemisch

113.9 mg Sbst.: 237.4 mg $BaSO_4$: 28.6 % S
178.2 mg " .: 20.56 ml 0.1 n HCl : 16.2 % N
131.5 mg " .: 268.2 mg $K[B(C_6H_5)_4]$: 22.3 % K

Daraus ergibt sich ein Atomverhältnis von
S : N : K = 3 : 4 : 2
wie im $O_2S(NK\text{-}SO_2\text{-}NH_2)_2$.

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

1) E. C. Franklin and Ch. A. Kraus, Am. Chem. J.; 21, 8 (1899)
2) E. C. Franklin, The Nitrogen System Of Compounds, New York 1935
3) R. Behrend, A. 222, 116 (1884)
4) A. P. N. Franchimont, R. 3, 417 (1884)
5) A. Töhl und F. Tramm, B. 27, 2012 (1894)
6) L. Denivelle, Bl. [5] 3, 2150 (1936)
7) V. Regnault, Ann. chim. phys. [2] 69, 170 (1838)
8) W. Traube, Ber. 25, 2472 (1892)
9) W. Traube, Ber. 26, 607 (1893)
10) A. Hantzsch und A. Holl, Ber. 34, 3430 (1901)
11) A. Hantzsch und B. C. Stuer, Ber. 38, 1022 (1905)
12) O. Ruff, Ber. 36, 2900 (1903)
13) F. Ephraim und F. Michel, Ber. 42, 3833 (1909)
14) F. Ephraim und M. Gurewitsch, Ber. 43, 138 (1910)
15) F. C. Wood and A. E. Battye, J. Soc. Chem. Ind., Trans. and Commun. 52, 347 (1933)
16) C. A. Anderson and C. E. Miller, J. am. pharm. Assoc. 37, 204 (1948)
17) E. F. Degering und G. C. Gross, Ind. eng. Chem. 35, 751 (1943)
18) E. F. Degering u. G. C. Gross, Chem. Abstr. 40, 7538 (1946)
19) A. V. Kirsanow, J. M. Solotow und N. Jegorowa, J. allg. Chem. [russ.] 20, 2251 (1950)
20) M. Goehring, J. Heinke, H. Malz und G. Roos, Z. anorg. allg. Chem. 273, 200 (1953)
21) H. Oertel, Dissertation Erlangen 1957
22) W. Traube und Reubke, Ber. 56, 1656 (1923)
23) M. Simbeck, Zulassungsarbeit f.d. Lehramt, Erlangen 1961

24) S. Uchida, Y. Ito und E. Masuda, J. chem. Soc. Jap. ind. chem. Sect. 62, 499 (1959)
25) Shroyer: Thesis, University of Chicago 1928, ref. Chem. Rev. 26, 77 (1940)
26) Osswald: U. S. patent 2 117 626 (1938); cf. Chem. Abstr. 32, 5165 (1938)
27) R. Appel und H. Gerber, Chem. Ber. 91, 1200 (1958)
28) R. Graf, Chem. Ber. 89, 1071 (1956)
29) J. Kubik und W. Wanek, Chemicky Listy 49, 1193 (1955)
30) W. Joseph, Dissertation Erlangen 1956
31) G. Leiderer, Dissertation Erlangen 1962
32) L. M. Wolstein und M. M. Slutzkaja, J. allg. Chem. 27, (89), 2913 (1957)
33) U. Kaufmann, Dissertation Erlangen 1962
34) H. A. Lehmann und G. Kempe, Z. anorg. allg. Chem. 307, 79 (1960)
35) Th. Papenfuhs, Dissertation Erlangen 1962
36) H. A. Lehmann und G. Kempe, Chem. Techn. 9, 719 (1957)
37) G. Kempe, Z. anal. Chem. 180, 9 (1961)
38) A. J. P. Martin, Biochem. Soc. Symposia 3, 4 (1948)
39) E. C. Bate-Smith und R. G. Westall, Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) 4, 427 (1950)
40) St. K. Schauer und R. Bulirsch, Z. Naturforsch. 10 b, 638 (1955)
41) E. R. Reichl, Mh. Chem. 86, 69 (1955)
42) G. Heinze und A. Meuwsen, Z. anorg. allg. Chem. 275, 49 (1954)
43) H. A. Lehmann und G. Kempe, Z. anorg. allg. Chem. 306, 273 (1960)
44) M. Goehring, H. Hohenschutz und J. Ebert, Z. anoeg. allg. Chem. 276, 55 (1954)
45) W. Oberseither, Dissertation Erlangen 1958
46) H. Schröder, Z. anorg. allg. Chem. 297, 296 (1959)

47) R. Appel und G. Berger, Chem. Ber. 91, 1339 (1958)
48) H. Jonas und D. Voigt, Z. angew. Chem. 70 A,572 (1958)
49) Jander-Fresenius, Handbuch d. analyt. Chem. III, Bd. I 336 (1940)
50) P. Baumgarten, Chemie 55, 115 (1942)
51) E. C. Franklin, Z. physik. Chem. 69, 272 (1909)
52) E. C. Franklin and Ch. A. Kraus, J. Am. Chem. Soc. 27, 191 (1905)
53) K. Fischer und K. R. Andreß, Z. anorg. allg. Chem. 281, 169 (1955)
54) L. F. Wieninger, Z. anal. Chem. 112, 363 (1938)
55) A. Stübinger, Diplomarbeit Erlangen 1960
56) U. Kaufmann, Diplomarbeit Erlangen 1960
57) M. Paquin, Angew. Chem. 60 A, 320 (1948)
58) R. Graf, Chem. Abstr. (50), 7861 a (1956)
59) J. Meybeck, Ann. Chim. (10), 17, 129 (1932)
60) M. Battegay und L. Denivelle, Bull. Soc. Chim. (4), 53, 1242 (1933)
61) M. Battegay, L. Denivelle und J. Meybeck, Compt. rend. 193, 1195 (1931)
62) R. Appel und M. Goehring, Z. anorg. allg. Chem. 271, 171 (1953)
63) A. W. Kirsanow, J. allg. Chem. [russ.] 22, 88 (1952)
64) Inorg. Synth. Vol. II, 90 (1946)
65) R. Graf, Chem. Ber. 92, 509 (1959)
66) F. L. Hahn, Z. anorg. allg. Chem. 126, 257 (1923)
67) H. Funk und H. Ditt, Z. analyt. Chem. 93, 241 (1933)
68) DBP 947 554, Farbwerke Höchst AG, Erf. R. Graf (1955)
69) DBP 1 002 331, Farbwerke Höchst AG, Erf. R. Graf (1955)
70) R. Appel und W. Senkpiel, Z. angew. Chem. 70,504 (1958)
71) R. Appel und W. Senkpiel, Z. angew. Chem. 70,572 (1958)

Lebenslauf

Am 5. Dezember 1933 wurde ich als Sohn des Postbeamten Johann Stübinger und seiner Ehefrau Margarete in Bamberg geboren.

Nach dem Besuch der Volksschule Melkendorf und der Oberrealschule Kulmbach legte ich am 14. Juli 1953 in Kulmbach die Reifeprüfung ab.

Im Winter-Semester 1953/54 begann ich an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg Chemie zu studieren. Dort legte ich im Juli 1956 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung, im Juli 1958 den mündlichen Teil der Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ab. Meine Diplom- und Doktorarbeit führte ich am hiesigen Institut für Anorganische Chemie aus, wo ich von Oktober 1958 bis Februar 1962 als wissenschaftliche Hilfskraft, seither als Verwalter einer Assistentenstelle beschäftigt war.

Seit Juli 1961 bin ich verheiratet.